HANDBUCH

DER

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. der Med. u. Phil.; Grossh. Bad. Geh. Rath; ord. Prof. der Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; Ritter des Grossh. Bad. Zähringer Löwenordens; ordentl. Mitgl. der kön. Akad. d. Wiss. zu München, d. Gesellsch. f. Naturwissensch. u. Medicin zu Heidelberg; auswärt. Mitglied d. chem. Gesellschaft zu London; d. Gesellsch. f. Naturw. zu Marburg, der naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, der kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. d. Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. d. Naturf., d. Gioenischen Akad. d. Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chimie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heil-Kunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt u. d. Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. kön. Akad. der Medic. zu Brüssel, d. k. k. Ges. der Aerzte in Wien, d. Vereins Grossh. Bad. Medicinalbeamter f. Staaatsarzneikunde, der Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico-chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. d. Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. physikal. Vereins in Frankfurt, der rhein. naturf. Gesellsch. in Mainz, d. Apothekervereins im Grossh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik u. d. pharm. Ges. in Petersburg.

SUPPLEMENTBAND.

Bearbeitet und herausgegeben

von

DR. A. HUSEMANN UND DR. K. KRAUT.

Erste Abtheilung.

Organische Verbindungen mit 2 und 4 Atomen Kohlenstoff; Anhang zu den Verb. mit 4 At. Kohlenstoff; Verbindungen mit 6 At. Kohlenstoff.

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1867.

SUPPLEMENTBAND

ZU

L. GMELIN'S

HANDBUCH DER CHEMIE

Bearbeitet und herausgegeben

von

DR. AUGUST HUSEMANN,
PROFESSOR AN DER POLYTECHNISCHEN SCHULE IN CHUR

und

DR. KARL KRAUT,
LEHRER AN DER POLYTECHNISCHEN SCHULE IN HANNOVER.

Erste Abtheilung.

Organische Verbindungen mit 2 und 4 Atomen Kohlenstoff, bearbeitet von A. Husemann; Anhang zu den Verbindungen mit 4 At. Kohlenstoff und Verbindungen mit 6 At. Kohlenstoff, bearbeitet von K. Kraut.



HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1867.

INHALT

der ersten Abtheilung des Supplementbandes.

Verbindungen, 2 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern C^2H^2.

Forme oder Methylen. (IV. 209.)

Beim Behandeln von Zweifach-Jodforme mit Natrium erhielt BUTLEROW (*Ann. Pharm.* 111, 242) von Gasen hauptsächlich Wasserstoff, vielleicht neben Spuren Methylen (oder Vinegas? Hus.). Dagegen werden durch Versuche von PERROT (*N. Ann. Chim. Phys.* 49, 94), welcher beim Durchleiten von Chlorformafergas durch ein rothglühendes Porcellanrohr von Gasen ausser Sumpfgas besonders Vinegas beobachtete, REGNAULT's Zweifel an der Existenz des Methylens unterstützt.

* Methyl. $C^2H^3 = C^2H^2,H$. (IV. 209.)

KOLBE. (1849) *Ann. Pharm.* 69, 279; *Chem. Soc. Qu.* J. 2, 173; *Chem. Centr.* 1849, 339.

FRANKLAND. *Ann. Pharm.* 71, 213; *Chem. Soc. Qu.* J. 2, 297; *N. Ann. Chim. Phys.* 29, 253; *Chem. Centr.* 1850, 104. — *Ann. Pharm.* 77, 242; *Chem. Soc. Qu.* J. 3, 322.

$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$ nach HOFMANN, WURTZ und Anderen.

Bildung und *Darstellung.* 1. Durch Electrolyse von wässrigem essigsaurem Kali. KOLBE. Es wird an der Anode ein Gemenge von Methylgas und Kohlensäure, an der Kathode Wasserstoff entwickelt. $C^4H^4O^4 = C^2H^3 + 2CO^2 + H$. — Man befestigt an einer runden porösen Thonzelle mittelst eines umgelegten Kautschukstreifens einen an beiden Enden offenen kleinen Glascylinder, füllt bis zu der Höhe von etwa einem Zoll über der Verbindungsstelle mit conc. wässrigem essigsaurem Kali und verschliesst darauf die obere Oeffnung luftdicht mit einem Korke, durch welchen, ausser einem Gasleitungsrohr, der am unteren Ende an einem als Anode dienenden Platinblech befestigte Leitungsdraht geführt wird. Nachdem der so hergerichtete Apparat in ein weiteres offenes Glasgefäss gestellt, und dieses bis zur Höhe der Flüssigkeitssäule in der inneren Zelle mit einer Auflösung von essigsaurem Kali gefüllt ist, umgibt man ihn mit einem als Kathode dienenden, ebenfalls in einen Draht auslaufenden Kupferblech und schliesst die Kette. Das aus dem Gasentwicklungsrohr der Thonzelle austretende Gasgemenge lässt man, um die Kohlensäure und Spuren beigemengten Formäthers zu entfernen, 4 Kugelapparate durchstreichen, von denen der erste Kalilauge, der zweite rauchende Schwefelsäure, der dritte wiederum Kalilauge und der vierte Vitriolöl enthält. KOLBE. — 2. Durch Erhitzen von Jodformafer mit granulirtem Zink im zugeschmolzenen Glasrohr bei 150°. Das nach dem Erkalten beim Oeffnen der Röhre unter Quecksilber entweichende Gas ist reines Methyl. FRANKLAND.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Geruch- und geschmacklos. KOLBE.

				Maass	Dichte
2 C	12	80,0	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	20,0	H-Gas	3	0,2079
C^2H^3	15	100,0	Methylgas	1	1,0399

Zersetzungen. Das Methylgas brennt angezündet mit schwach bläulicher, nicht leuchtender Flamme. — Mengt man es mit dem gleichen Volum *Chlor*gas, so entstehen im zerstreuten Tageslichte ohne Volumverminderung rasch Salzsäuregas und ein Gas von der Zusammensetzung des Chlorvinafers. Bei Anwendung von 2 Maass Chlor auf 1 Maass Methyl werden im Lichte 2 Maass Salzsäuregas und 1 Maass eines Gases C^2H^2Cl gebildet. FRANKLAND. — Bei Anwendung gleicher Maasse entsteht neben Chlorvinafer auch Bichlorvinafer. SCHORLEMMER (*Compt. rend.* 58, 703). SCHORLEMMER hält Methyl für identisch mit Aethylwasserstoff.

Verbindungen. Es verschluckt 1 Maass *Wasser* von 0° 0,0871, von 5° 0,0720, von 10° 0,0599, von 15° 0,0508, von 20° 0,0447 Maass Methylgas. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 93,18). *Weingeist* nimmt etwa sein gleiches Volum auf. KOLBE.

Sumpfgas. $C^2H^4 = C^2H^2,H^2$. (IV. 209.)

BERTHELOT. *Compt. rend.* 43, 236; *Ann. Pharm.* 100, 122; *J. pr. Chem.* 70, 253; *Chem. Centr.* 1856, 705. — *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 69; *N. J. Pharm.* 34, 241 u. 321; *Ann. Pharm.* 108, 188.

Methylwasserstoff = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Vorkommen. Zu 1. S. KARSTEN (*Deutsche geol. Zeitschr.* 4, 529.)

Zu 2. Das den Steinkohlengruben von Bexbach entströmende Gas ist Sumpfgas, vielleicht mit Spuren Kohlensäure und Luft. KELLER (*Ann. Pharm.* 92, 74).

Zu 3. S. HOWARD (*Instit.* 1849, 406), ABICH (*Petersb. Acad. Bull.* 14, 49), FREZIN (*Compt. rend.* 41, 410), PEBAL (*Ann. Pharm.* 118, 27).

4. Auch nicht schlammige Quellen und Wässer führen bisweilen Sumpfgas. In den frei aufsteigenden Gasen der Schwefelquelle zu Weilbach in Nassau finden sich 0,72—1,82, in denen der Achener Kaiserquelle 1,82 Proc. C^2H^4. BUNSEN (*Pogg.* 83, 197). Die Quellen der Herkulesbäder im Banat enthalten in 16 Unzen Wasser 0,38—0,88 Wien. Cubikzoll. RAGSKY (*Jahrb. d. geol. Reichsanst.* 2, 93). In den Gasausströmungen der Borsäure-Fumarolen Toskanas, sowie vieler Quellen auf dem vulk. Boden Siciliens fanden DEVILLE und LEBLANC nicht unerhebliche Mengen, in letzteren bis zu 95,5 Proc. (*Compt. rend.* 47, 317).

5. Die Darmgase des Menschen halten Sumpfgas, neben Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure, bei Genuss von Hülsenfrüchten bis zu 56 Proc., bei Fleischnahrung bis zu 37,4 Proc. betragend; bei ausschliesslicher Ernährung durch Milch ist es ganz oder fast ganz durch Wasserstoff ersetzt. E. RUGE (*Wien. Acad. Ber.* 44, 739; *Chem. Centr.* 1863, 347 u. 353).

Bildung. Zu 2. Rohes amerikanisches Petroleum gibt, wenn man es im dünnen Strahle in eine mit Backsteinstücken gefüllte rothglühende Gasretorte fliessen lässt, neben Naphtalin und Theer ein Gasgemenge, welches 40—46 Proc. C^2H^4, 31—34C^4H^4 und 26—33 H hält. BOLLEY (*Dingl. polyt. J.* 167, 123).

— Bei der trocknen Destillation von ameisensaurem Baryt werden ausser Wasser und wenig brenzlicher Flüssigkeit Gase erhalten, aus denen Brom Vinegas und Propylengas aufnimmt, während im nicht verschluckten Antheil sich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Sumpfgas finden. Ein gegen Mitte der Operation aufgefangener Antheil des nicht condensirbaren Gases hielt nach Entfernung der Kohlensäure 10 Proc. C^2H^4, 49,5 CO, 40 H und 0,5 N. BERTHELOT. — Beim Durchleiten eines Dampfgemenges von Zweifach- oder Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Wasserstoff, BERTHELOT, oder von Chlorformafergas, BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 348), oder ölbildendem Gas, MAGNUS (vergl. VII. 2), durch ein mit Bimsstein gefülltes rothglühendes Rohr entsteht Sumpfgas. In dem aus Chlorformafer erhaltenen Gase fand BERTHELOT 55 Proc. C^2H^4, 18 CO und 27 H. (Vgl. PERROT S. 1.)

4. Beim Einwirken von Wasserstoff im Entstehungsmomente auf Zweifach-Chlorkohlenstoff, REGNAULT, oder auf Chloroform, Bromoform und Jodoform, BERTHELOT, wird Sumpfgas gebildet. Aus ersterem durch Erwärmen seiner weingeistigen Lösung mit Kaliumamalgam, aus letzteren am besten durch stärkeres Erhitzen mit Kupfer, Jodkalium und Wasser, oder mit Wasser und Jodkalium.

5. Beim Erwärmen einer vinätherischen Lösung von Jodformafer mit Natrium entsteht hauptsächlich Sumpfgas. BUCKEISEN und WANKLYN (*Ann. Pharm.* 116, 329).

6. Zinkmethyl und Wasser setzen sich mit Heftigkeit in Sumpfgas und Zinkoxydhydrat um. $C^2H^3Zn + 2HO = C^2H^4 + ZnO, HO$. FRANKLAND (*Ann. Pharm.* 72, 171).

7. Beim Einwirken von Hydrothion oder Phosphorwasserstoff auf Schwefelkohlenstoff bei Glühhitze, besonders bei Gegenwart von Kupfer oder Eisen wird Sumpfgas gebildet. Leitet man trocknes, mit Schwefelkohlenstoff beladenes Hydrothion durch ein dunkelrothglühendes, mit Kupferspänen gefülltes Glasrohr, so werden neben Spuren von Naphtalin (VII, 3), Vinegas, Wasserstoff und Sumpfgas erhalten, letzteres $^1/_5$ bis $^1/_3$ Maass des Wassersoffs betragend und von diesem durch Schütteln mit Weingeist, der es gut absorbirt und beim Erwärmen wieder ausgibt, zu trennen. — Arsenwasserstoff statt des Hydrothions angewendet, liefert nur Spuren Sumpfgas. Bei Anwendung von freiem Wasserstoff, Hydriodsäure, Salzsäure oder Ammoniakgas tritt es nicht auf, BERTHELOT; doch erhielt SCHIEL (*Ann. Pharm.* 104, 223) nachweisbare Mengen, als er mit Schwefelkohlenstoff beladenen antimonhaltigen Wasserstoff durch glühende Röhren leitete. — Erhitzt man Schwefelkohlenstoff mit Zink und Wasser im zugeschmolzenen Rohr 15 Stunden auf 275°, so wird Wasserstoff frei, der wenig Sumpfgas hält; letzteres tritt nicht auf, wenn man noch Kali zusetzt. BERTHELOT.

Zersetzungen. Zu 1. *Elektrisches Glühen* bewirkt theilweise, doch keine vollständige Zersetzung. Am schnellsten zerlegt der Inductionsfunkenstrom, dessen Einwirkung in einer halben Stunde ihr Ende erreicht. Es hatten sich 10 Cubikc. zu 18,3 Cubikc. ausgedehnt. BUFF und HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129). — Beim *Erhitzen* von Sumpfgas oder beim Behandeln mit den Funken eines kräftigen Inductionsapparates tritt ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Acetylen (IV. 509) auf.

$2C^2H^4 = C^4H^2 + 6H$. Im böhmischen Glasrohr bis zum Erweichen des Glases erhitzt, bleibt es dem grössten Theile nach unzersetzt, doch entsteht eine kleine Menge Naphtalin. $10C^2H^4 = C^{20}H^8 + 32H$. BERTHELOT (*Compt. rend.* 54, 515; *Ann. Pharm.* 123, 207).

Zu 4. Wasserfreie *Schwefelsäure* sowohl, wie ein Gemisch von gleichen Maassen wasserfreier Schwefelsäure und Vitriolöl verändern Sumpfgas weder unter gewöhnlichem Druck, BUCKTON und HOFMANN, noch bei 150°, CARIUS (*Ann. Pharm.* 111, 112).

5. *Kohlenoxyd* setzt sich damit in höherer Temperatur in Propylen und Wasser um. $2C^2H^4 + 2CO = C^6H^6 + 2HO$. BERTHELOT (*Compt. rend.* 54, 515).

Verbindungen. 1 Maass *Wasser* verschluckt bei 0,760 Met. Druck und

0° Temp.	. . .	0,05449 Maass Sumpfgas,
5° „	. . .	0,04885 „ „
10° „	. . .	0,04372 „ „
15° „	. . .	0,03909 „ „
20° „	. . .	0,03499 „ „

Weingeist nimmt etwa die zehnfache Menge auf. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 93, 1); CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 129).

Holzäther, Formäther. $C^2H^3O = C^2H^2, HO$. (IV. 216.)

Methyläther = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Bildung. Salpeterformester wird schon bei gewöhnlicher Temp. durch sehr conc. wässriges Kali unter Entwicklung von Formäther zerlegt. BERTHELOT (*Compt. rend.* 49, 212). Es wurden davon innerhalb einiger Wochen $^5/_6$ der theoretisch sich berechnenden Menge erhalten. BERTHELOT. — Bei der electrolytischen Zersetzung von bernsteinsaurem Natron in gesättigter wässriger Lösung tritt am positiven Pole ein Gemenge von Kohlensäure und Formäther auf. KOLBE (*Ann. Pharm.* 113, 244).

Eigenschaften. Verdichtet sich beim Einleiten in eine auf — 36° erkältete Röhre zu einer bei — 21° siedenden Flüssigkeit. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Plys.* 44, 348.)

Holzgeist, Formalkohol. $C^2H^4O^2 = C^2H^2, H^2O^2$. (IV. 217.)

Methylalkohol = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Darstellung. 3. Man stellt aus käuflichem Holzgeist nach IV. 871 Oxalformester dar, zerlegt denselben durch Destilliren mit Wasser und rectificirt über Kalk. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 81, 376). — Man bereitet durch Sättigen einer Lösung von Benzoësäure in überschüssigem käuflichem Holzgeist mit Salzsäuregas, Destilliren und Waschen des über 100° Uebergegangenen mit kaltem Wasser Benzoëformester, welchen man dann durch 2 bis 3 stünd. Digeriren mit wenig überschüssiger Natronlauge zerlegt. Durch Abdestilliren, Rectificiren über Kalk und Schütteln mit entwässertem Blutlaugensalz wird der Holzgeist wasserfrei erhalten. CARIUS (*Ann. Pharm.* 110, 209).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,8207 bei 0°, PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 325); 0,8052 bei 9°,5, DELFFS (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 1); 0,7997 bei 16°,4 oder 0,8142 bei 0°, KOPP (*Ann. Pharm.* 94, 257). — Kocht unter 0,759 Met. Luftdruck bei 66°,3, PIERRE; unter 0,767 Met. bei 65°,8, ANDREWS (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 27); unter 0,7437 Met. bei 64°,6 bis 65°,2, KOPP; unter 331,7 Pariser Linien bei 60°,5, DELFFS.

Zersetzungen. Zu 1. Auf 360° *erhitzt* gewesener Holzgeist trübt sich auf Wasserzusatz. BERTHELOT (*N. Ann. Chin. Phys.* 38, 38).

Zu 3. Reiner acetonfreier Holzgeist wird durch *Chlor* im zerstreuten Lichte kaum verändert, und erst beim Zusammentreffen beider im gasförmigen Zustande entsteht unter sehr energischer Einwirkung ein bewegliches Liquidum, welches über Kalk zu einer amorphen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Masse eintrocknet. — Das Holzgeistchloral von WEIDMANN und SCHWEITZER (IV. 221) ist ein feuchtes Gemenge von 2 gechlorten Acetonen und SCHWEITZER's Xylitchloral (IV. 221) ist Bichloraceton. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 303). — Bei der Einwirkung von Chlor auf reinen Holzgeist entsteht unter Entwicklung von viel mit Clorformafer gemengtem Salzsäuregas und unter Ausscheidung von Wasser als Hauptproduct *Parachloralid*, $C^4HCl^3O^2$, eine dem Chloral ähnliche und ihm isomere (wahrscheinlich polymere) Flüssigkeit. $2\,C^2H^4O^2 + 8\,Cl = C^4HCl^3O^2 + 2HO + 5HCl$. Um Explosion zu vermeiden, muss im zerstreuten Tageslicht und unter anfänglicher Abkühlung operirt werden. Gegen Ende des Versuchs wird erhitzt, so dass eine Destillation im Chlorstrome stattfindet. CLOEZ (*Compt. rend.* 48, 642; *Ann. Pharm.* 111, 178). — Chlor erzeugt aus Holzgeist, wenn es im zerstreuten Lichte einwirkt, ähnlich wie aus Essigformester, Citronensäure und citronensauren Alkalien, die gechlorten Essigformester $C^6H^5ClO^4$, $C^6H^4Cl^2O^4$, $C^6H^3Cl^3O^4$ und als Endproduct $C^6HCl^5O^4$. CLOEZ (*Compt. rend.* 53, 1120; *Ann. Pharm.* 122, 119.

3a. Wenn man 1 Th. Holzgeist allmälig mit etwa 10—12 Th. *Brom* zusammenbringt, so entsteht unter beträchtlicher Temperaturerhöhung ausser Hydrobromsäure und Bromformafer vorzugsweise ein ambrafarbiges Oel, das nach dem Waschen mit destillirtem Wasser zu farblosen Krystallen von *Parabromalid* $C^4HBr^3O^2$ erstarrt. CLOEZ (Compt. rend. 48, 642).

12b. *Chlorschwefige Säure* (Chlorthionyl, SOCl) und Holzgeist zersetzen sich mit Heftigkeit zu Salzsäure und Schwefligformester, sowie etwas Chlorformafer und methylschwefliger Säure. CARIUS (*Ann. Pharm.* 111, 93). — Tropft man Holzgeist zu erkaltetem Einfach-Chlorschwefel, so bilden sich Chlorformafer, Salzsäure, schweflige Säure, chlorschweflige Säure und Halb-Chlorschwefel. CARIUS (*Ann. Pharm.* 110, 209).

13a. Bei tropfenweisem Zusatz von *Dreifach-Chlorphosphor* zu Holzgeist entsteht unter Wärmeentwicklung methylphosphorige Säure neben Chlorformafer und Salzsäure. *Fünffach-Clorphosphor* und *Phosphoroxychlorid* erzeugen damit Methylphosphorsäure oder, bei starker Abkühlung, Bimethylphosphorsäure. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 102, 334).

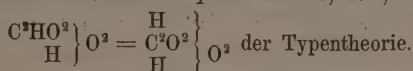
13b. *Chlorcyan* scheidet aus wasserhaltigem Holzgeist Salmiak ab und bildet Urethylan, $C^4NH^5O^4$. ECHEVARRIA (*N. J. Pharm.* 19, 322).

Zu 14. Beim Erhitzen von Holzgeist mit *Salmiak* auf 300°, oder mit *Hydriod-Ammoniak* auf 100° entstehen neben Formäther Methylbasen (s. diese). BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 63). — *Chlorcalcium* erzeugt mit Holzgeist über 250° Formäther, über 300° gleichzeitig ölartige Flüssigkeiten, wahrscheinlich Kohlenwassertoffe. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 38).

17. Versetzt man überschüssigen Holzgeist mit *Aethyloxyd-Thalliumoxyd* (C^4H^5O, TlO), so entsteht ein weisser, körniger Niederschlag von *Methyloxyd - Thalliumoxyd* $= C^2H^3TlO^2 = C^2H^3O, TlO$. Dieses brennt angezündet mit grüner Flamme, zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Wasserstoff, Holzgeist, ameisensaurem Thalliumoxyd und Thalliummetall und wird durch Wasser unter Abscheidung von Thalliumoxydhydrat zersetzt. Weingeist und Vinäther lösen es unzersetzt. LAMY (*Compt rend.* 59, 780).

Ameisensäure. $C^2H^2O^4$. (IV. 226.)

HEUSSER. *Pogg.* 83, 37; *Liebig-Kopp* 1851, 434.
SOUCHAY und GROLL. *J. pr. Chem.* 76, 470; *Liebig-Kopp* 1859, 323.



$$\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$$ der Typentheorie.

Vorkommen. In manchen Raupen, besonders der Processionsraupe, *Bombyx processionea,* und zwar hauptsächlich in den Faeces, den hohlen Haaren und den beim Anschneiden ausfliessenden Safte. FR. WILL (*Fror. Not.* 7, 141). — Im Guano. LUCIUS (*Ann. Pharm.* 103, 105). — Die Früchte des Seifenbaums, Sapindus saponaria, sowie Tamarindenfrüchte geben bei der Destillation mit schwefelsäurehaltigem Wasser neben Buttersäure, bez. Essigsäure auch Ameisensäure. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 69, 369). — Im Saft der Brennesseln. GORUP-BESANEZ (N. Repert. 4, 29). — Im Marienbader Mineralmoor, LEHMANN (*J. pr. Chem.* 65, 457), in den Mineralquellen von Brückenau, SCHERER (*Ann. Pharm.* 99, 257), in der Schwefelquelle zu Weilbach, FRESENIUS (*J. pr. Chem.* 70, 1). — Ueber das Vorkommen in verschiedenen menschlichen Organen, Säften und Secreten siehe VIII. 704.

Bildung. 18. Beim Einwirken von feuchtem Kalihydrat auf Kohlenoxyd. BERTHELOT. BERTHELOT erhitzte Kolben von ½ Liter Inhalt, die je 10 Grm. schwach befeuchtetes Kalihydrat enthielten, 70 Stunden im Wasserbade. Beim Oeffnen zeigte sich das Kohlenoxyd verschluckt und das Kali zum Theil in ameisensaures Kali verwandelt. (*Compt. rend.* 41, 955; *Ann. Pharm.* 97, 125). — Die Absorption des Kohlenoxyds erfolgt um so geschwinder, je grösser die Menge des Kalis ist, rascher bei Gegenwart von etwas mehr Wasser, als wenn das Kali nur feucht ist, noch rascher, wenn statt des Wassers Weingeist, Holzgeist, Mylalkohol, besonders aber Aether angewandt werden. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 463. — 19. Kalium, in einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten Kohlensäureatmosphäre dünn ausgebreitet, verwandelt sich innerhalb 24 Stunden in ein Gemenge von zweifach-kohlensaurem Kali und ameisensaurem Kali. $2K + 4CO^2 + 2HO = C^2HKO^4 + KO, HO, 2CO^2$. KOLBE und SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 119, 251). Mit Natrium entsteht weniger Ameisensäure. — 20. Bei der Destillation von Aldehydammoniak mit überschüssigem Barythydrat. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 86, 375). Kali wirkt nicht. — 21. Beim Erwärmen von Oxalsäure, BERTHELOT oder von

Weinoxalsäure und Methyloxalsäure mit Glycerin. CHURCH (*N. Phil. Mag.* J. 11, 527). — 22. Bei der Electrolyse eines Gemisches von Aceton und schwefelsäurehaltigem Wasser. Zugleich entstehen Essigsäure, Kohlensäure, Knallgas und überschüssiger Wasserstoff. FRIEDEL (*Bull. soc. Chim.* 24. Juin 1859). — 23. Beim Behandeln von Senföl mit Salpetersäure. HLASIWETZ (*Wien. Akad. Ber.* 1850, Juli, 171.) — 24. Beim Erhitzen von Asafoetidaöl mit festem Natronhydrat auf 120°; auch bei der trocknen Destillation von Asafoetidaharz. HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 71, 23). — 25. Beim Erwärmen einer schwefelsäurehaltigen Weinsäurelösung mit übermangansaurem Kali auf 60°. $C^8H^6O^{12} + 6O = 2C^2H^2O^4 + 4CO^2 + 2HO$. PÉAN DE SAINT-GILLES (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 374). — 26. Bei der Gährung von diabetischem Harn. KLINGER (*Ann. Pharm.* 106, 18). — 27. Bei der Einwirkung von Chlorkalk, der freien Kalk enthält, auf Zucker, Stärke, Baumwolle, Leim. BASTICK (*Pharm. J. Trans.* 7, 467). — 28. Bei der Destillation von Casein, Albumin, Fibrin oder Leim mit Braunstein und einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 2 Th. Wasser. GUCKELBERGER (*Ann. Pharm.* 64, 39). Wird zweifach-chromsaures Kali statt des Braunsteins angewandt, so tritt nur wenig Ameisensäure auf. GUCKELBERGER.

Darstellung. 1. Im wasserhaltigen Zustande.

Zu a. Der bei der Darstellung von Ameisenspiritus bleibende Destillationsrückstand lässt sich zur Gewinnung von Ameisensäure verwerthen. Man neutralisirt nach dem Erkalten und Coliren mit Soda, verwandelt das mit Schwefelsäure erhaltene Destillat in das Kalksalz, behandelt dies nach dem Trocknen mit Weingeist und destillirt mit verdünnter Schwefelsäure. WINKLER (*N. Jahrb. Pharm.* 10, 24).

Zu c β. Man mengt 1 Th. Stärkemehl mit 4 Th. Braunstein und 2 Th. Wasser, fügt dann ein Gemisch von 4 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser hinzu und ersetzt während der Destillation das Uebergehende fortwährend durch heisses Wasser. Die Ausbeute beträgt etwas über $^4/_5$ Th. wasserfreier Ameisensäure. CLOEZ (*J. Chim. med.* (3) 4, 306).

Zu e. Man erhitzt 10 Th. käufl. Oxalsäure, 10 Th. syrupdickes Glycerin und 1—2 Th. Wasser in einer Retorte längere Zeit eben über 100°. $C^4H^2O^8 + 4HO = 2CO^2 + C^2H^2O^4 + 4HO$. BERTHELOT. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ist nach 12 bis 15 Stunden alle Oxalsäure zersetzt. Der aus Glycerin und Ameisensäure bestehende Retortenrückstand wird, nachdem zuvor 5 Th. Wasser zugesetzt sind, unter steter Erneuerung des übergehenden Wassers destillirt, bis man 60 bis 70 Th. Flüssigkeit erhalten hat. Die Ausbeute entspricht fast genau der Theorie. Bei zu starker Erhitzung treten statt der Ameisensäure Kohlenoxyd und Wasser auf. BERTHELOT (*Compt. rend.* 42, 447).

2. Im wasserfreien Zustande. — LIEBIG (IV. 231) beobachtete bei der Darstellung von wasserfreier Ameisensäure durch Einwirkung von Hydrothiongas auf getrocknetes ameisensaures Bleioxyd das Auftreten schwefelhaltender Zersetzungsproducte, wenn zu stark erhitzt wurde. — WÖHLER (*Ann. Pharm.* 91, 125) erhielt, sobald die Temperatur über 100°, namentlich auf 200°—300° stieg, eine sehr geringe Menge eines in farblosen Prismen krystallisirenden, schmelz- und sublimirbaren, in Wasser unlöslichen Körpers. LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 97, 361) betrachtet denselben als die der Thiacetsäure, $C^4H^4S^2O^2$ homologe *Thioformylsäure,* $C^2H^2S^2O^2$, obgleich die Analysen den Kohlenstoff und

Wasserstoffgehalt zu hoch ergeben. Noch weniger passen zu dieser Annahme die Analysen von HURST (*Chem. Soc J.* 15, 278; *Ann Pharm.* 126, 67).

			HURST			LIMPRICHT		
2 C	12	19,3	27,93	29,25	28,21	26,1	25,7	23,4
2 H	2	3,2	4,70	4,83	5,23	5,6	4,7	6,3
2 S	32	51,6	58,11	52,87	56,70	51,2	52,5	—
2 O	16	25,9	—	—	—	—	—	—
$C^2H^2S^2O^2$	62	100,0						

Die aus Weingeist, Vinäther, Essig- oder Ameisensäure krystallisirte Substanz bildet weisse glänzende Nadeln, die bei 120° schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren, für sich nur schwach riechen, aber in ameisensaurer Lösung einen starken Schwefelgeruch ausstossen. Salpetersäure und Vitriolöl zersetzen sie leicht, Salzsäure nicht, Kali und kohlensaures Kali sind ohne Einwirkung. Chlorbarium fällt die weingeistige Lösung nicht, salpetersaures Silberoxyd dagegen gibt einen schweren, weissen, in Ammoniak und kochendem Weingeist löslichen Niederschlag. HURST.

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,2227 bei 0°. KOPP (*Pogg.* 72, 1). Siedet bei 105°,3 unter 0,760 Meter Druck, KOPP; bei 100°,0, FAVRE und SILBERMANN (*Compt. rend.* 23, 524).

Zersetzungen. Zu 6. Die reducirende Einwirkung der ameisensauren Alkalien auf Einfach-Chlorquecksilber wird durch Salzsäure, Chloralkalien, ja selbst durch Essigsäure verhindert. ROSE (*Pogg.* 106, 500). — Zu 9. Bei der *Electrolyse* von wässrigem ameisensaurem Kali wird am positiven Pole Kohlenoxyd entwickelt. MARTENS (*Instit.* 1853, 117). — 10. *Einfach-Chlorschwefel* zerlegt sich mit ameisensaurem Baryt zu Kohlenoxyd, Ameisensäure, Chlorbaryum, schwefelsaurem Baryt und Schwefel. $4 C^2HBaO^4 + 3 SCl = 2 C^2H^2O^4 + 4 CO + 3 BaCl + BaO,SO^3 + 2 S$. HEINTZ (*Pogg.* 98, 458).

Verbindungen. A. Mit Wasser. — Bei 0,760 Met. Luftdruck hat nur die aus 77,5 Th. Säure und 22,5 Th. Wasser bestehende wässrige Ameisensäure einen constanten Siedpunkt von 107°,1. Eine unter 1,85 Meter Druck bei 134°,6 constant siedende wässrige Säure hält 83,2 Proc. und eine unter 1,35 Meter bei 124°,1 siedende 80 Proc. Säure. Eine 60—77 Proc. Säure haltende wässrige Ameisensäure verdampft in einem Strome trockner Luft unter gewöhnlichem Druck bei gewöhnlicher Temperatur fast unverändert. ROSCOE (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 270).

B. Mit Salzbasen.

Ameisensaures Ammoniak. $NH^3,C^2H^2O^4$. Zwei- und eingliedrig. (Näheres s. GRAILICH, *Wien. Acad. Ber.* 27, 178). Schmilzt bei 100° unter Ammoniakverlust. Hält 26,95 Proc. NH^3 (Rechn. 26,98 NH^3). SOUCHAY und GROLL.

Ameisensaures Kali. — A. *Einfach.* — C^2HKO^4. Rhombische Säulen oder Pinakoide. Schmilzt bei 150°. Zerfliesst an der Luft. Löst sich schwierig in Weingeist und Vinäther. Hält im Mittel 55,84 Proc. KO (Rechn. 56,0 KO). SOUCHAY und GROLL.

B. *Zweifach.* — $C^2HKO^4 + C^2H^2O^4 + Aq$. Scheidet sich aus einer heiss bereiteten Lösung von ameisensaurem Kali in concentrirter

Ameisensäure beim Erkalten in Nadeln aus, die leicht zerfliessen, im Vacuum Säure verlieren und sich beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösung grösstentheils in einfach-saures Salz verwandeln. BINEAU (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 291). — HEINTZ (*Pogg.* 98, 458) gelang die Darstellung von zweifach-ameisensauren Salzen nicht.

Ameisensaures Natron. C^2HNaO^4. — A. *Einfach.* — Rhombische Säulen mit zugeschärften Seitenflächen. Schmilzt bei 200°. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Weingeist, nicht in Vinäther. Hält im Mittel 45,45 Proc. NaO (Rechn. 45,59). — $C^2HNaO^4 + 2$ Aq. (vergl. GÖBEL IV, 234) ist ebenfalls darstellbar, verwittert aber sehr leicht. SOUCHAY und GROLL.

B. *Zweifach.* — $C^2HNaO^4 + C^2H^2O^4 +$ Aq. Wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Undeutliche Krystalle. BINEAU.

Ameisensaures Lithion. $C^2HLiO^4 + 2$ Aq. Man zersetzt schwefelsaures Lithion mit ameisensaurem Baryt. Kleine zerfliessliche Nadeln. Verlieren bei 150—170° 25,93 Proc. Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 66, 79). — Grosse, luftbeständige, zwei- und zweigliedrige Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist und Vinäther sich lösend. Halten im Mittel 21,15 Proc. LiO und 26,49 Proc. HO (Rechn. 21,37 LiO und 25,74 HO). SOUCHAY und GROLL.

Ameisensaurer Strontian. $C^2HSrO^4 + 2$ Aq. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Vinäther. Hält im Mittel 48,42 Proc. Sr und 16,86 HO (Rechn. 48,44 Sr und 16,87 HO). SOUCHAY und GROLL.

Ameisensaurer Kalk. C^2HCaO^4. Zwei- und zweigliedrig. HEUSSER (*Pogg.* 83, 37). Löslich in 8—10 Th. Wasser, unlöslich in Weingeist und Vinäther. Hält 43,05 Proc. CaO (Rechn. 43,07 CaO). SOUCHAY und GROLL.

Ameisensaure Bittererde. $C^2HMgO^4 + 2$ Aq. Zwei- und zweigliedrige mikroskopische Säulen und Octaëder. Zerfliesslich. Löslich in 13 Th. Wasser, unlöslich in Weingeist und Vinäther. Hält im Mittel 26,58 Proc. MgO und 24,44 HO (Rechn. 26,66 MgO und 24,00 HO). SOUCHAY und GROLL.

Ameisensaures Manganoxydul. $C^2HMnO^4 + 2$ Aq. Zwei- und eingliedrig. Hält 39,47 Proc. MnO (Rechn. 39,34 MnO). HEUSSER.

Ameisensaurer Manganoxydul-Baryt. $C^2H\left(\begin{matrix}Mn\ {}^5/_6\\ Ba\ {}^1/_6\end{matrix}\right)O^4 + 2$ Aq. Krystallisirt aus den gemischten Lösungen der beiden einfachen Salze. Isomorph mit dem Manganoxydulsalz. Hält 12,21 Proc. BaO und 31,07 Proc. MnO. HEUSSER.

Ameisensaures Zinkoxyd. $C^2HZnO^4 + 2$ Aq. Hält 42,69 Proc. ZnO (Rechn. 42,43 ZnO). HEUSSER.

Ameisensaurer Zinkoxyd-Baryt. $C^2H\left(\begin{matrix}Zn\ {}^6/_7\\ Ba\ {}^1/_7\end{matrix}\right)O^4 + 2$ Aq. Ein- und eingliedrig. Hält 10,43 Proc. BaO und 35,01 ZnO. HEUSSER.

Ameisensaures Bleioxyd. C^2HPbO^4. Zwei- und zweigliedrig. HEUSSER. Spec. Gew. 4,56. BOEDEKER und GIESECKE (*Liebig-Kopp* 1860, 17).

Salpeter-ameisensaures Bleioxyd. Krystallisirt aus einer Auflösung von ameisensaurem Bleioxyd in heisser, fast gesättigter Lösung von salpetersaurem Bleioxyd. Grosse, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und nicht umkrystallisirbar. Verliert bei 100° 2,83 Proc. Krystallwasser. LUCIUS (*Ann. Pharm.* 103, 113).

			LUCIUS
6 C	36	5,72	5,67
N	14	2,22	2,29
5 H	5	0,80	0,83
16 O	128	20,34	—
4 PbO	446,28	70,92	70,75
$3C^2HPbO^4 + 2$ Aq.	629,28	100,00	

Ameisensaures Thalliumoxyd. C^2HTlO^4. Sehr leicht lösliches Salz. Schmilzt unter 100°. KUHLMANN (*Compt. rend.* 55, 607).

Ameisensaures Eisenoxyd. $Fe^2O^3, 3\,C^2HO^3$. Feuchtes Eisenoxydhydrat wird mit wässriger Ameisensäure bei 70° abgedampft und der Rückstand bei 40° getrocknet. Gelbrothes, lockeres Pulver. Röthet Lackmus. Löst sich leicht in Wasser. Hält 42 Proc. Fe^2O^3 (Rechn. 41,88 Fe^2O^3). LUDWIG (*N. Br. Arch.* 107, 1).

Ameisensaures Kupferoxyd. b. *Einfach.* — $C^2HCuO^4 + 4$ Aq. Zwei- und eingliedrig. Hält 32,78 Proc. HO und 34,77 CuO (Rechn. 31,94 HO und 35,21 CuO). HEUSSER.

c. *Zweifach.* $C^2HCuO^4, C^2H^2O^4 + 3$ Aq. Wurde zufällig aus einer sehr sauren Auflösung von 2 At. Strontiansalz und 1 At. Kupfersalz neben Kupferoxyd-Strontiansalz erhalten. Krystallisirt zwei- und eingliedrig. Hält 26,7 Proc. CuO (Rechn. 26,66 CuO). v. HAUER (*Wien. Acad. Ber.* 43, 548).

Ameisensaurer Kupferoxyd-Baryt. a. *Blauer.* — Hält nur 0,6 Proc. BaO und 4 At. HO. HEUSSER.

b. *Hellgrüner.* $2\,C^2HBaO^4 + C^2HCuO^4 + 4$ Aq. Ist wie auch das blaue Salz „a." isomorph mit dem ameisensauren Kupferoxyd (dies wird von RAMMELSBERG (*Krystall. Chemie* 284) in Frage gestellt). Hält 44,99 Proc. BaO u. 11,38 CuO (Rechn. 45,00 BaO u. 11,70 CuO). HEUSSER.

Ameisensaurer Kupferoxyd-Strontian. a. *Bläulich-grüner.* $C^2H\left(\begin{smallmatrix}Cu\ ^3/_7\\ Sr\ ^4/_7\end{smallmatrix}\right)O^4 + 4$ Aq. Isomorph mit dem Kupferoxydsalz. Hält 25,16 Proc. SrO und 14,43 CuO. HEUSSER.

b. *Hellblauer.* $2\,(C^2HSrO^4 + 2$ Aq.$) + (C^2HCuO^4 + 4$ Aq.). Isomorph mit dem Kupferoxydsalz. Hält 31,42 Proc. SrO und 12,09 Proc. CuO HEUSSER. Ein- und eingliedrig. ZEPHAROVICH (*Wien. Acad. Ber.* 43, 545).

Schwefel-Formafer. C^2H^2, HS. (IV. 239.)

Methylsulfür $= \left.\begin{matrix}C^2H^3\\ C^2H^3\end{matrix}\right\} S^2$ der Typentheorie.

Zersetzungen. Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor entstehen Chlor-, Bichlor- und Trichlor-Schwefelformafer. RICHE (*Compt. rend.* 39, 910).

Verbindungen. Schwefelformafer-Chlorquecksilber, $C^2H^2,HS + HgCl$, und *Schwefelformafer-Chlorplatin*, $2(C^2H^2,HS) + PtCl^2$, sind durch Vermischen der wässrigen, weingeistigen oder vinätherischen Lösungen von Einfach-Chlorquecksilber bez. Zweifach-Chlorplatin krystallisirt zu erhalten. LOIR (*Compt. rend.* 36, 1095). — *Schwefelformafer-Jodquecksilber*, $C^2H^2,HS + HgJ$, entsteht beim Erhitzen einer holzgeistigen Lösung von Jodformafer mit Schwefelformafer-Chlorquecksilber oder mit Schwefelquecksilber. Gelbe Krystalle, bei 87° schmelzend, über 165° in Schwefelformafer und Jodquecksilber zerfallend. LOIR (*Compt. rend.* 46, 1280).

Zweifach-Schwefelmethyl. $C^2H^3S^2$. (IV. 240.)

Bisulfure de methyle.

Spec. Gew. 1,0636 bei 0° und Siedep. 112°,1 bei 0,7438 Met. Druck. PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 118). — Wird durch Salpetersäure in methylschweflige Säure verwandelt. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 65, 251).

* Zweifach-Schwefelforme. C^2H^2,S^2. (IV. 240.)

HUSEMANN. *Gött. Nachr.* 1862, 502; *Ann. Pharm.* 126, 293.

Methylensulfür = $C^2H^2\}S^2$ der Typentheorie.

Man erwärmt eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium mit Bijodformafer. Der entstehende Niederschlag bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein lockeres, weisses, in indifferenten Lösungsmitteln beinahe unlösliches Pulver, welches sich bei etwa 150° nach vorhergehender Schmelzung zum Theil in Bimethylensulfür verwandelt. HUSEMANN.

			HUSEMANN
2 C	12	26,087	25,52
2 H	2	4,347	4,66
2 S	32	69,566	70,25
$C^2H^2S^2$	46	100,000	100,43

* Selenformafer. C^2H^2,HSe. (IV. 240.)

DEAN. *Dissert. on org. comp. of Selen. and Tell.*, Göttingen 1855.
WÖHLER und DEAN (1855). *Ann. Pharm.* 97, 5; *J. pr. Chem.* 68, 142; *Chem. Centr.* 1856, 69; *N. Sill. Am. J.* 21, 245.

Selenmethyl = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Se^2$ der Typentheorie.

Darstellung. Man destillirt vorsichtig eine Lösung von methylschwefelsaurem Baryt mit Selenkalium.

Eigenschaften. Röthlich-gelbe, sehr bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser und unangenehm riechend.

Zersetzungen. Leicht entzündlich und mit bläulicher Flamme verbrennend. — Starke *Salpetersäure* löst unter Wärmeentwicklung; beim Eindampfen in der Wärme bildet sich viel Stickoxyd und die zur Syrupdicke concentrirte Lösung gesteht nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei von methylseleniger Säure. WÖHLER und DEAN.

Jod-Formafer. $C^2H^3J = C^2H^2, HJ$. (IV. 241.)

Methyljodür $= \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ J \end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Darstellung. 2. Man setzt zu gepulvertem Jodkalium mit Salzsäuregas gesättigten Holzgeist und destillirt nach 24 Stunden. De Vrij (*N. J. Pharm.* 31, 169). — 3. Man verfährt nach IV. 241, wendet aber wasserhaltigen Holzgeist an, damit nicht durch zu starke Erhitzung Verlust stattfinde. Landolt (*Ann. Pharm.* 84, 44). — 4. Man nimmt auf 50 Th. Jod 25 Th. Holzgeist und 3 Th. Phosphor, übergiesst diesen in einer Retorte mit 1/4 des Holzgeists und lässt den Rest, nachdem er zuvor mit einem Theile des Jods gesättigt wurde, mittelst einer Tröpfelvorrichtung allmälig zufliessen. Das freiwillig Ueberdestillirende dient zur Lösung des übrigen Jods, wird also noch einmal in die Retorte zurückgegossen. Hofmann (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 69).

Man vergl. das auch hier mit Vortheil anzuwendende Verfahren von Personne zur Darstellung von Jod- und Bromvinafer (Hus.).

Eigenschaften. Spec. Gew. 2,1992 bei 0°. Siedet bei 43°,8 unter 0,7502 Met. Druck. Pierre (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 118).

Zersetzungen. 1. *Chlor* macht aus Jodformafer Jod frei unter Bildung von Chlorformafer. *Salzsäure* ist ohne Einwirkung. Pierre (*N. J. pharm.* 13, 156). — 2. Arsen, Antimon und deren Legirungen mit Kalium oder Natrium, sowie die Metalle Magnium, Alumium, Wolfram, Zink, Zinn und Quecksilber setzen sich damit zu metallhaltigen Methylverbindungen um von grösstentheils basischem Character und oft sehr verwickelter Zusammensetzung. Vergl. diese.

* Zweifach-Jodforme. C^2H^2,J^2. (IV. 241.)

Butlerow (1858). *Compt. rend.* 46, 495; *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 313; *Ann. Pharm.* 107, 110. — *Bull. soc. Chim.*, 24. Juin 1859; *Ann. Pharm.* 111, 242; *Chem. Centr.* 1859, 876. — *Compt. rend.* 53, 247; *Ann. Pharm.* 120, 356; *Chim. pure* 4, 13.

Hofmann. *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 65; *Ann. Pharm.* 115, 267; *J. pr. Chem.* 82, 249; *Chem. Centr.* 1860, 1006; *N. Ann. Chim. Phys.* 61, 224. — *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 613.

Methylenjodür $= \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ J^2 \end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Darstellung. 1. Man übergiesst 4 At. zerriebenes Jodoform nach und nach mit einer mässig conc. Lösung von 9 At. Vinäther-Natron und erwärmt gelinde. Das auf Wasserzusatz sich abscheidende Oel wird mit Wasser rectificirt und mit Chlorcalcium getrocknet. Butlerow. Ohne Zweifel ist der von Brüning (*Ann. Pharm.* 104, 187) durch Einwirkung von Kali auf Jodoform erhaltene und für C^2HOJ^2 ausgegebene Körper Zweifach-Jodforme. Butlerow. — Man erhitzt Jodoform im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150° und destillirt darauf mit Wasser. Hofmann.

Eigenschaften. Gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 3,342 spec. Gew. bei 5°, bei 2° zu glänzenden Blättern erstarrend. Butlerow. Dampfdichte 9,55. Brüning.

			Butlerow Mittel	Hofmann	Brüning Mittel		Maass	Dichte
2 C	12	4,48	4,72	4,63	4,49	C-Dampf	2	0,8320
2 H	2	0,74	0,83	0,73	—	H-Gas	2	0,1386
2 J	254	94,78	95,49	95,27	93,18	J-Dampf	2	17,4712
$C^2H^2J^2$	268	100,00				Jodforme-	2	18,4418
						Dampf	1	9,2209

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen von Zweifach-Jodforme mit *Kupfer* und *Wasser* bildet sich neben Jodkupfer ein aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Vinegas und anderen Kohlenwasserstoffen aus der Reihe C^nH^n bestehendes Gasgemenge. BUTLEROW. — 2. Erwärmt man mit *Silberoxyd*, so entstehen unter Verpuffung und Lichtentwicklung Silber, Jodsilber, Wasser und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit *oxalsaurem Silberoxyd* werden die nämlichen Producte und gleichzeitig Bimethylenoxyd, $(C^2H^2)^2, O^4$, gebildet. Mit essigsaurem Silberoxyd entsteht bei 100° zweifach-essigsaurer Methylenester. BUTLEROW. — 3. Ueber Einwirkung von Natriumamalgam siehe oben „Methylen," S. 1.

Brom-Formafer. $C^2H^3Br = C^2H^2, HBr$. (IV. 241.)

Methylbromür = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Br\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Darstellung. Man löst 50 Th. Brom in 200 Th. Holzgeist bei 5—6° und bei Abschluss des directen Sonnenlichtes, fügt allmählig 7 Th. Phosphor hinzu und erwärmt sehr vorsichtig. Nach Beendigung der schon bei 7—8° beginnenden Einwirkung lässt man erkalten, trennt die gebildete strohgelbe Schicht, destillirt sie mit dem etwa vorher Uebergegangenen, wäscht das Destillat mit Wasser von 0°, trocknet mittelst Chlorcalcium und rectificirt bei einer 20—22° nicht übersteigenden Temperatur aus dem Wasserbade. PIERRE (*N. J. Pharm.* 13, 156).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1, 664; Siedep. 13° unter 0,759 Met. Druck; ist bei — 35°, 5 noch durchsichtig und flüssig. PIERRE. Spec. Gew. des Dampfes 3,253. BUNSEN (*Gasometr. Methoden,* 122).

Chlor-Formafer. $C^2H^3Cl = C^2H^2, HCl$. (IV. 242.)

Methylchlorür = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Bildung. 4. Beim Zusammentreffen von Sumpfgas und Chlorgas im zerstreuten Sonnenlichte. BERTHELOT (*Compt. rend.* 45, 916). — 5. Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorjod auf trocknes essigsaures Natron. $C^4H^3NaO^4 + 2\,JCl = 2\,J + 2\,CO^2 + NaCl + C^2H^3Cl$. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 52, 135).

Eigenschaften. Verdichtet sich in einer auf — 36° erkälteten Röhre zu einer bei — 22° bis — 20° siedenden Flüssigkeit. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 348).

Zersetzungen. Bei Einwirkung von Phosphorcalcium in höherer Temperatur treten 2 feste und 3 flüssige phosphorhaltige Körper auf, unter letzteren Bimethylphosphin und Trimethylphosphin. THÉNARD (*Compt. rend.* 25, 892). — Ueber Zersetzung durch Hitze vergl. oben „Sumpfgas" S. 3.

Verbindungen. Ein Maass des Gases löst sich in 1/4 Maass Wasser, in 1/35 Maass Weingeist und in 1/40 Maass Essigsäure. BERTHELOT.

* Zweifach-Chlorforme. C^2H^2, Cl^2. (IV. 243.)

Beim Erwärmen von Zweifach-Jodforme im Chlorstrome destillirt unter Abscheidung von Jod ein ölförmiger Körper über von der Zusammensetzung des Bichlorformafers REGNAULT'S. BUTLEROW (*Ann. Pharm.* 111, 251). Er ist eine farblose Flüssigkeit, dichter als Wasser, bei 40—41° siedend, von penetrantem, dem Cloroform ähnlichem Geruch, in einer Kältemischung erstarrend. Hält 82,81 Proc. Cl (Rechn. 83,52 Cl). BUTLEROW.

* Tellurformafer oder Tellurmethyl. C^2H^2, HTe. (IV. 245.)

WÖHLER und DEAN (1855). *Ann. Pharm.* 93, 233; *N. Sill. Am. J.* 19, 318; *Chem. Centr.* 1855, 193; *J. pr. Chem.* 64, 249; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 234; *Chem. Soc. Qu. J.* 8, 164; *Chem. Gez.* 1855, 41.

M. HEEREN (1861). *Diss. Gött.* 1861; *Chem. Centr.* 1861, 916.

$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Te^2$ der Typentheorie.

Darstellung. Man destillirt Tellurkalium mit einer concentrirten Lösung von methylschwefelsaurem Baryt. WÖHLER u. DEAN.

Eigenschaften. Blassgelbe, leicht bewegliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Kocht bei 80 — 82° und giebt einen gelben Dampf. Riecht höchst unangenehm knoblauchartig. WÖHLER u. DEAN.

Zersetzungen. Raucht an der *Luft* in Folge schwacher Oxydation. Verbrennt angezündet mit hell leuchtender, bläulich weisser Flamme unter Verbreitung dicker Dämpfe von telluriger Säure. WÖHLER u. DEAN. — Starke *Salpetersäure* löst beim Erwärmen zu salpetersaurem Tellurmethyloxyd. WÖHLER u. DEAN.

Verbindungen. Tellurmethyloxyd, C^2H^3TeO. (Siehe unten).

Jod-Tellurmethyl. Man setzt zu einer Lösung von salpetersaurem Tellurmethyloxyd oder von Chlor-Tellurmethyl entweder wässrige Hydriodsäure oder Jodkalium. Die anfangs citrongelbe Fällung wird rasch zinnoberroth und krystallinisch.

Krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in zinnoberrothen, zwei- und eingliedrigen Prismen (über d. Krystallf. vergl. KEFERSTEIN, *Pogg. Ann.* 99, 275), die ein orangegelbes Pulver geben. WÖHLER u. DEAN.

			WÖHLER u. DEAN
2 C	12	5,81	5,40
3 H	3	1,45	1,61
J	127	61,62	61,54
Te	64	31,12	31,24
C^2H^3TeJ	206	100,00	99,79

Verwandelt sich schon bei 130° in schwarzes Jodtellur. — In kaltem Wasser schwer, in warmem reichlicher löslich; am besten löst heisser Weingeist.

Brom-Tellurmethyl. C^2H^3TeBr. Wird durch wässrige Hydrobromsäure aus der Lösung des salpetersauren Tellurmethyloxyds gefällt. — Kurze, wasserhelle, sechsseitige Prismen, die bei 89° schmelzen. WÖHLER und DEAN. — Löst sich leicht in wässrigem Ammoniak unter Bildung von *Tellurmethyloxybromür*, $C^2H^3TeO + C^2H^3TeBr$, welches beim Verdunsten in schönen Krystallen zurückbleibt. HEEREN.

Chlor-Tellurmethyl. C^2H^3TeCl. Wird aus den Lösungen des salpetersauren Tellurmethyloxyds sowie aller übrigen Tellurmethyloxydsalze durch Salzsäure gefällt. Der in kalten Lösungen entstehende Niederschlag ist schwer und weiss, während aus heissen sich ein farbloses, schweres, erst beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel ausscheidet. — Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, dünnen Prismen, die bei 97°,5 schmelzen und wieder krystallinisch erstarren. Weingeist löst es leicht. Zweifach-Chlorplatin gibt damit keine Fällung. — Die ammoniakalische Auflösung hinterlässt beim Verdunsten ein durch Weingeist trennbares Gemenge von Salmiak und *Tellurmethyloxychlorür*, $C^2H^3TeO + C^2H^3TeCl$. Letzteres bildet farblose, kurze Prismen und verwandelt sich mit Salzsäure in Chlor-Tellurmethyl. WÖHLER und DEAN.

* Tellurmethyloxyd. C^2H^3TeO. (IV. 245.)

WÖHLER und DEAN (1855). *Ann. Pharm.* 93, 234; *Chem. Centr.* 1855, 193.
M. HEEREN (1861). *Dissert. Gött.* 1861; *Chem. Centr.* 1861, 916.

Bildung und Darstellung. Man übergiesst die Chlor- oder Jodverbindung des Tellurmethyls mit Wasser und fügt frisch gefälltes Silberoxyd hinzu. Die filtrirte Flüssigkeit hält die Base in Lösung, die daraus beim Verdampfen gewonnen werden kann. Wöhler und DEAN. HEEREN konnte sie nicht im trockenen Zustande erhalten. Die Lösung begann schon nach wenigen Augenblicken sich beim Eindunsten unter Bildung einer metallglänzenden Haut von Tellur zu zersetzen und hinterliess nur Tellur, während wahrscheinlich Formäther verflüchtigt wurde.

Eigenschaften. Undeutlich krystallinisch, ohne Geruch, aber von höchst unangenehmem Geschmack. WÖHLER und DEAN.

Zersetzungen. Zerfliesst an dar *Luft* und nimmt Kohlensäure auf. — *Schweflige Säure* fällt aus seiner Lösung Tellurmethyl. WÖHLER und DEAN.

Verbindungen. Löst sich sehr leicht in *Wasser*.

Bildet mit den *Säuren* Salze, welche meistens aus dem Tellurmethyloxychlorür durch Behandlung mit dem Silber- oder Bleisalz der betreffenden Säure dargestellt werden können. Sie sind grösstentheils in Wasser löslich. Salzsäure, Hydrobromsäure und Hydriod-

säure fällen aus ihren Lösungen die Verbindungen des Tellurmethyls mit Chlor, Brom resp. Jod. WÖHLER und DEAN. Hydrothion erzeugt darin einen orangegelben Niederschlag, welcher durch Vinäther in Tellurmethyl und Zweifach-Schwefeltellur geschieden werden kann. HEEREN.

Kohlensaures Tellurmethyloxyd. $2(C^2H^3TeO)+CO^2,HO$. Entsteht beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Tellurmethyloxyd, oder beim Digeriren von Tellurmethyloxychlorür mit kohlensaurem Silberoxyd, kann aber nur schwierig durch Verdunsten im Vacuum krystallisirt erhalten werden. HEEREN.

Phosphorsaures Tellurmethyloxyd. Bildet sich als citrongelber Niederschlag auf Zusatz von Phosphorsäure zu wässrigem Tellurmethyloxyd. Wird im Lichte grau. Ist in Wasser und Weingeist völlig unlöslich, gibt dagegen mit Phosphorsäure eine Lösung, die beim Verdunsten farblose Krystalle eines in Wasser löslichen, phosphorsäurereicheren Salzes ausscheidet. HEEREN.

Schwefelsaures Tellurmethyloxyd. $2(C^2H^3TeO),SO^3,HO$. Leicht durch Verdunsten der mit Schwefelsäure gesättigten wässrigen Lösung des Tellurmethyloxyds in grossen, regelmässigen Würfeln zu erhalten, die sich gut in Wasser, aber nicht in Weingeist lösen. WÖHLER und DEAN.

Salpetersaures Tellurmethyloxyd. $2(C^2H^3TeO),NO^5,HO$. Krystallisirt aus der Lösung des Tellurmethyls in erwärmter starker Salpetersäure bei vorsichtigem Verdunsten in grossen farblosen Prismen. Verpufft beim Erhitzen. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. WÖHLER und DEAN.

Ameisensaures Tellurmethyloxyd. $2(C^2H^3TeO),C^2H^2O^4$. Man verdampft die bei Einwirkung von ameisensaurem Blei auf Tellurmethyloxychlorür erhaltene, vom Chlorblei abfiltrirte Lösung zur Trockne und zieht aus dem Rückstande das ameisensaure Tellurmethyloxyd mit wasserfreiem Weingeist aus. Farblose Nadeln. HEEREN.

Essigsaures Tellurmethyloxyd. Wasserhelle Würfel, von höchst unangenehmem Geschmack. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. HEEREN.

			HEEREN
8 C	48	20,51	20,80
10 H	10	4,28	4,63
6 O	48	20,51	20,02
2Te	128	54,70	54,55
$2(C^2H^3TeO),C^4H^4O^4$	234	100,00	100,00

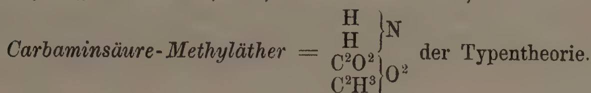
Verwandelt sich an der Luft in ein weisses, amorphes Pulver. — *Schweflige Säure* fällt gelbes Tellurmethyl. HEEREN.

Oxalsaures Tellurmethyloxyd. $4(C^2H^3TeO),C^4H^2O^8$. Regulär. Löst sich reichlicher in Weingeist als in Wasser. HEEREN.

Gepaarte Verbindungen.

Kohlen-Formamester oder Urethylan. $C^2H^3Ad, 2CO^2$. (IV. 246.)

ECHEVARRIA. *N. J. Pharm.* 19, 322; *Compt. rend.* 32, 597; *Ann. Pharm.* 79, 110; *J. pr. Chem.* 53, 120; *Chem. Centr.* 1851, 519.



Bildung. Zu 3. Leitet man Chlorcyan in mit etwas Wasser vermischten Holzgeist, trennt den nach beendeter Einwirkung ausgeschiedenen Salmiak durch Filtriren und destillirt hierauf, so bilden sich in dem zwischen 140° und 180—190° Uebergegangenen nach einigem Stehen Krystalle von Urethylan, die durch Pressen zwischen Fliesspapier vollkommen rein erhalten werden. $C^2NCl + C^2H^4O^2 + 2HO = C^4H^5NO^4 + HCl$.

Eigenschaften. Zerfliessliche, nach den sehr verlängerten Endflächen eines zwei- und eingliedrigen Prismas länglich tafelförmige Krystalle, die bei 52° schmelzen und bei 177° unzersetzt sieden. Dampfdichte 2,62.

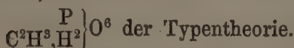
			ECHEVARRIA			Maass	Dichte
C^4	24	32,00	32,12	31,98	C-Dampf	4	1,6640
N	14	18,66	—	—	N-Gas	1	0,9706
H^5	5	6,66	6,95	7,00	H-Gas	5	0,3465
O^4	32	42,68	—	—	O-Gas	2	2,2186
$C^2H^3Ad,2CO^2$	75	100,00			Urethylan-Dampf	2	5,1997
						1	2,5998

Zersetzungen. 1. Mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünntes *Vitriolöl* verwandelt das Urethylan beim Erhitzen in Kohlensäure, Holzgeist und schwefelsaures Ammoniak. — 2. *Kali* zerlegt ebenfalls in Holzgeist, Ammoniak und Kohlensäure.

Verbindungen. Löst sich sehr leicht in *Wasser* (100 Th. Wasser von 11° lösen 217 Theile Urethylan), weniger in *Weingeist* (100 Th. Weingeist von 15° lösen 73 Th.) und noch weniger in *Vinäther*. ECHEVARRIA.

* Methylphosphorige Säure. $HO, C^2H^4O^2, PO^3 = 2HO, C^2H^3O, PO^3$. (IV. 246.)

SCHIFF (1857). *Ann. Pharm.* 103, 164; *J. pr. Chem.* 72, 333; *Chem. Centr.* 1857, 864.



Bildung und Darstellung. Man trägt so lange Dreifach-Chlorphosphor in Holzgeist ein, als noch Einwirkung stattfindet und erwärmt darauf einige Stunden gelinde, um die Salzsäure und den überschüssigen Holzgeist zu verflüchtigen.

Eigenschaften. Syrupdicke, fadenziehende, sehr saure Flüssigkeit.

Zersetzungen. Zerfällt bei dem Versuche, sie durch weiteres Eindunsten völlig zu entwässern, in Holzgeist und phosphorige Säure.

Verbindungen. Leicht in *Wasser* und *Weingeist*, schwieriger in *Vinäther* löslich.

Die *Salze* bleiben beim Abdampfen ihrer Lösungen als amorphe Massen zurück, die beim Ritzen krystallinisches Gefüge annehmen. Die Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei stärkerem Erwärmen. Bei der Destillation der trocknen Salze entweichen Phosphorwasserstoff und brennbare Kohlenwasserstoffe, und es bleibt ein Rückstand von Phosphorsäuresalz und etwas amorphem Phosphor. Sie ziehen Wasser an und lösen sich sehr leicht darin, dagegen weniger in Weingeist und gar nicht in Vinäther.

Barytsalz. BaO, HO, C^2H^3O, PO^3. — Nicht sehr löslich. Hält 46,55 Proc. BaO und 19,12 P (Rechn. 46,67 BaO und 19,1 P).

Kalksalz. $CaO, HO, C^2H^3O, PO^3 + 2$ Aq. — Gut löslich in Wasser und Weingeist. Hält 20,98 Proc. CaO (Mittel), 23,35 P und 13,8 HO (Rechn. 21,0 CaO, 23,5 P und 13,5 HO).

Bleisalz. — Nicht trocken zu erhalten, da es schon über 60° brennbare Kohlenwasserstoffe ausgibt. Schiff.

* Methylphosphorsäure. $HO, C^2H^4O^2, PO^5 = 2 HO, C^2H^3O, PO^5$. (IV. 246).

H. Schiff (1857). *Ann. Pharm.* 102, 337; *J. pr. Chem.* 71, 488; *Chem. Centr.* 1857, 761.

$\left.\begin{matrix}PO^2\\ C^2H^3, H^2\end{matrix}\right\}O^6$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Man versetzt Holzgeist mit Phosphoroxychlorid. Unter starker Erhitzung und unter Entweichen von Salzsäure und Chlorformafer entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche vorwiegend Methylphosphorsäure neben etwas Bimethylphosphorsäure enthält. — Auch bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Holzgeist wird Methylphosphorsäure gebildet, vielleicht in Folge intermediärer Entstehung von Phosphoroxychlorid.

Verbindungen. — *Barytsalz.* $2 BaO, C^2H^3O, PO^5 + 4$ Aq. — Starkglänzende Blättchen, die an der Luft verwittern und sich in warmem Wasser reichlicher als in kochendem lösen. Hält 14,8 Proc. HO und 54,48 BaO (Rechn. 12,7 HO und 54.05 BaO).

Kalksalz. $2 CaO, C^2H^3O, PO^5 + 4$ Aq. — Glänzende, an der Luft matt werdende Blättchen. Hält 30,38 Proc. CaO und 16,7 P (Rechn. 30,10 CaO und 16,8 P). Schiff.

* Bimethylphosphorsäure. $C^2H^3O, C^2H^4O^2, PO^5 = HO, 2 C^2H^3O, PO^5$. (IV. 246.)

H. Schiff (1857). *Ann. Pharm.* 102, 334; *J. pr. Chem.* 71, 488; *Chem. Centr.* 1857, 761.

$\left.\begin{matrix}PO^2\\ (C^2H^3)^2, H\end{matrix}\right\}O^6$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Wenn man zu abgekühltem Phosphoroxychlorid unter Vermeidung jeder Erhitzung tropfenweise Holzgeist fliessen lässt, so entsteht neben wenig Methylphosphorsäure fast nur Bimethylphosphorsäure. $PCl^3O^2 + 3 C^2H^4O^2 = HO, 2 C^2H^3O, PO^5 + C^2H^2, HCl$

+ 2HCl. Die saure Flüssigkeit wird durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade von Salzsäure und Holzgeist befreit.

Eigenschaften. Syrupdicke, stark saure Flüssigkeit.

Zersetzungen. Die wässrige Säure zerfällt bei längerem Erhitzen allmälig in Holzgeist und Phosphorsäure. Bei der trocknen Destillation treten Holzgeist und brennbare Gase auf und es bleibt ein Rückstand von glasiger Phosphorsäure. — Sie löst Zink unter Wasserstoffentwicklung.

Verbindungen. Ausser in *Wasser* auch in *Weingeist* und *Vinäther* leicht löslich.

Die *Salze* werden durch Sättigen der freien Säure mit dem entsprechenden kohlensauren Salz, die schwerer löslichen auch durch Fällung dargestellt. Ihre Scheidung von methylphosphorsauren Salzen gelingt leicht, indem diese in Folge ihrer geringeren Löslichkeit sich beim Eindampfen stets zuerst ausscheiden. Sie sind meistens farblos und in Wasser ziemlich leicht, weniger gut in Weingeist und in Vinäther gar nicht löslich. Beim Eindampfen ihrer Lösungen tritt leicht Zersetzung ein. Bei der Destillation liefern sie die nämlichen Producte wie die Säure.

Barytsalz. $BaO, 2\,C^2H^3O,PO^5$. — Glimmerglänzende, in Weingeist fast unlösliche Blättchen. Hält 39,08 Proc. BaO und 15,6 P (Rechn. 39,53 BaO und 16,2 P).

Strontiansalz. $SrO,2\,C^2H^3O,PO^5+2\,Aq$. — Seideglänzende, strahlig gruppirte Krystalllamellen, die in Weingeist etwas löslich sind. Hält 9,65 Proc. HO, 26,83 SrO und 16,7 P (Rechn. 9,7 HO, 27,65 SrO und 16,7 P).

Calciumsalz. $CaO, 2\,C^2H^3O, PO^5$. — Warzige, in Wasser sehr leicht lösliche Drusen. Hält 18,95 Proc. CaO und 20,8 P (Rechn. 19,18 CaO und 21,6 P).

Magnesiumsalz. — Weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Zinksalz. — Weiss, leicht löslich.

Bleisalz. — Wird aus concentrirter Lösung durch Vinäther in Flocken ausgeschieden. Hält 48,54 Proc. PbO (Rechn. 48,83 PbO).

Die salpetersauren Salze von *Silber, Quecksilber* und *Kobalt* fällen die Lösungen der Bimethylphosphorsäure weiss. Schiff.

* Bimethylbisulfophosphorsäure. $HO,2C^2H^3O,PS^4O = H.2C^2H^3.PS^4O^4$. (IV. 246.)

Kovalevsky (1861). *Ann. Pharm.* 119, 306; *Liebig-Kopp* 1861, 586.

$\left.\begin{matrix}PS^2\\(C^2H^3)^2,H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\S^2\end{matrix}$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Die bei der Darstellung des Bisulfophosphor-Formesters (s. S. 20) abfallenden wässrigen Flüssigkeiten, welche diese Säure neben wenig Phosphorsäure enthalten, werden bei 30—40° mit Marmor digerirt, worauf man das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt. Das als weisser, käsiger Niederschlag fallende Bleisalz wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt und in verdünnter

weingeistiger Lösung durch Hydrothion zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird zunächst an der Luft, dann im Vacuum verdunstet.

Eigenschaften. Zähe, stark saure Flüssigkeit, die nur schwierig krystallinisch erstarrt.

Zersetzungen. Beim *Erwärmen* erfolgt schon unter 100° Zersetzung und Bildung von Methylenmercaptan. — Die verdünnte wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Hydrothion. Sie enthält dann verschiedene Säuren, von denen die eine, wahrscheinlich *Bimethylsulfophosphorsäure,* $HO, 2 C^2H^3O, PS^2O^3$, ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Quecksilbersalz bildet.

Verbindungen. Von den *Salzen* werden die der Alkalien und alkalischen Erden, sowie des Ammoniaks am besten durch Zersetzung des Bleisalzes mit den betreffenden Schwefelmetallen resp. Zweifach-Hydrothion-Ammoniak dargestellt, während die Salze der schweren Metalle durch Fällung erhalten werden können. Die ersteren lösen sich sehr leicht in Wasser; letztere sind in kaltem Wasser nur sehr wenig, reichlich dagegen in heissem Weingeist, Vinäther und Benzin löslich.

Kalksalz. $CaO, 2 C^2H^3O, PS^4O$. — Warzige Rinden, in Wasser reichlich, aber sehr langsam sich lösend. Die wässrige Lösung scheidet bei längerem Erwärmen unter Entwicklung von Hydrothion ein schwerlösliches krystallinisches Kalksalz ab.

Bleisalz. — Weisse, stark glänzende, lang zugespitzte, bis ½ Zoll lange Prismen, die unter 100° schmelzen und bei 100° nicht zersetzt werden.

			Kovalevsky, Mittel
4 C	24	9,20	9,35
6 H	6	2,30	2,49
P	31,4	11,84	11,64
3 O	24	9,29	9,41
4 S	64	24,54	24,63
PbO	112	42,83	42,48
$PbO, 2 C^2H^3O, PS^4O$	261,4	100,00	100,00

Quecksilbersalz. $HgO, 2 C^2H^3O, PS^4O$. — Kleine, glänzende, zu Gruppen vereinigte Prismen und Nadeln. Weniger löslich in kochendem Weingeist, als das Bleisalz. Kovalevsky.

* Bisulfophosphor-Formester. $3 C^2H^3O, PS^4O = 3 C^2H^3, PS^4O^4$. (IV. 246.)

Kovalevsky (1861). *Ann. Pharm.* 119, 303; *Liebig-Kopp* 1861, 586.

Bisulfophosphorsäure-Methyläther = $\left.\begin{matrix}PS^2\\(C^2H^3)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\S^2\end{matrix}$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Man übergiesst in einem erkälteten und mit Ableitungsrohr versehenen Kolben 1 At. Fünffach-Schwefelphosphor mit etwas mehr als 5 At. reinem Holzgeist und erwärmt alsdann vorsichtig, bis ersterer völlig gelöst ist. Der auf Wasserzusatz sich abscheidende Ester wird mit Wasser gewaschen und im Vacuum bei höchstens 40° getrocknet.

Eigenschaften. Farbloses, bei —12° noch flüssiges Oel. Spec. Gew. wenig über 1. Von höchst unangenehmem durchdringendem Geruch.

			Kovalevsky, Mittel
6 C	36	20,93	21,13
9 H	9	5,23	5,22
P	31,4	18,03	18,18
4 O	32	18,61	18,04
4 S	64	37,20	37,43
$3\,C^2H^3O, PS^4O$	172,4	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* auf etwa 150° entweichen unter starkem Aufkochen Schwefelformafer und Zweifach-Schwefelmethyl neben etwas unverändertem Ester, und es bleibt eine braune Masse, die mit Wasser unter Hydrothion-Entwicklung Phosphorsäure bildet. — 2. Durch *Wasser* wird der Ester allmälig, am schnellsten in wässrig-weingeistiger Lösung, unter Bildung von Bimethylbisulfophosphorsäure zerlegt. — 3. *Kalihydrat* und *Schwefelkalium* bewirken die nämliche Zersetzung rascher. — 4. *Vitriolöl* entwickelt damit schon in der Kälte schweflige Säure. — 5. *Fünffach-Chlorphosphor* wirkt sehr heftig ein. Es entsteht neben Chlorvinafer und Phosphoroxychlorid eine an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, wahrscheinlich *Bimethyloxybisulfophosphorchlorid* = $2\,C^2H^3O, PS^4Cl$. — 6. Erhitzt man längere Zeit mit *Weingeist* im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150°, so entsteht ein Product, welches mit Wasser eine Lösung von phosphor- und schwefelhaltigen Säuren liefert, unter denen sich wahrscheinlich Bimethylmonosulfophosphorsäure befindet, während sich auf dem Wasser eine wie Schwefelformvinafer riechende Flüssigkeit abscheidet.

Verbindungen. Wenig in *Wasser*, reichlicher in wässriger *Bimethylbisulfophosphorsäure*, am besten in wässrigem *Weingeist* löslich. — Bildet mit *Zweifach-Jodquecksilber* eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. Kovalevsky.

Schwefelkohlenstoff-Schwefel-Formafer. C^2H^3S, CS^2. (IV. 247.)

Methyltrisulfocarbonat oder *Trisulfocarbonsäure-Methyläther* = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\(C^2H^3)^2\end{matrix}\right\}S^4$ der Typentheorie.

Zersetzungen. Verwandelt sich mit *Ammoniak* in Schwefelcyan-Ammonium und Methylenmercaptan. $2(C^2H^3S, CS^2) + 2\,NH^3 = NH^4, C^2NS^2 + 2\,C^2H^2, H^2S^2$. Husemann (*Ann. Pharm.* 123, 64). — Starke *Salpetersäure* erzeugt damit methylschweflige Säure. Husemann (*Ann. Pharm.* 126, 269).

* Schwefelkohlenstoff-Schwefelforme. $C^2H^2, S^2, 2\,CS^2$. (IV. 248.)

Husemann (1863). *Ann. Pharm.* 126, 292.

Trisulfokohlensäure-Methylenäther = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^2H^2\end{matrix}\right\}S^4$ der Typentheorie.

Darstellung. Scheidet sich beim gelinden Erwärmen einer gemischten weingeistigen Lösung von Zweifach-Jodforme und Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium pulvrig aus.

Gelblich weisses, amorphes, erst in stärkerer Hitze zu einer grünlichbraunen Flüssigkeit schmelzendes, geruchloses Pulver. — *Ammoniak* zersetzt sich damit in Schwefelcyan-Ammonium, Zweifach-Schwefelformafer und Hydrothion. *Salpetersäure* führt in Methionsäure über. — Löst sich nicht in Wasser und nur spärlich in Weingeist, Vinäther und Chloroform. HUSEMANN.

* Methylodithionsäure. $C^2H^4S^2O^4 = C^2H^4, 2\,SO^2$. (IV. 248).

HOBSON (1857). *Chem. Soc. Qu. J.* 10, 243; *Ann. Pharm.* 106, 287.

Bildung. Leitet man in gut gekühltes vinätherisches Zinkmethyl (s. unten) trockne schweflige Säure, so scheidet sich unter starker Wärmeentwicklung weisses, amorphes methylodithionsaures Zinkoxyd aus.

Darstellung. Ist nur in wässriger Lösung durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure zu erhalten.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* Die wässrige Lösung röthet Lackmus und schmeckt stark sauer. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren unter Ausscheidung von Schwefel.

Methylodithionsaurer Baryt. — Man behandelt das Zinksalz mit Aetzbaryt, fällt den Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure und dunstet das Filtrat ein. — Farblose, geruchlose Krystallmasse, die aus wässriger Lösung beim freiwilligen Verdunsten im Vacuum in zu Octaëdern gruppirten Würfeln krystallisirt. Wird bei 170° noch nicht zersetzt. Ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Vinäther.

			HOBSON, Mittel
2 C	12	8,13	7,86
3 H	3	2,03	2,20
2 S	32	21,68	21,66
4 O	32	21,68	—
Ba	68,6	46,48	46,31
$C^2BaH^3, 2\,SO^2$	147,6	100,00	

Methylodithionsanrer Kalk. $C^2CaH^3, 2\,SO^2$. — Wird wie das Barytsalz erhalten. Die Lösung trocknet im Vacuum zu einer festen Masse ein. Hält 12 Proc. C, 3,29 H und 19,64 Ca (Rechn. 12,12 C, 2,03 H und 20,20 Ca).

Methylodithionsaure Bittererde. — Aus dem Barytsalz mittelst schwefelsaurer Bittererde oder aus dem Zinksalz mittelst kaustischer Bittererde darzustellen. — Farblose Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Vinäther.

	Bei 100° getrocknet.	HOBSON
2 C	12	11,64
4 H	4	4,00
2 S	32	31,47
5 O	40	—
Mg	12	12,01
$C^2MgH^3, 2\,SO^2 + Aq.$	100	

Methylodithionsaures Zinkoxyd. — Darstellung s. oben. — Weisse, amorphe, geruchlose, bitter schmeckende Masse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Vinäther.

			HOBSON, Mittel
2 C	12	10,76	10,72
3 H	3	2,69	2,61
2 S	32	28,70	28,55
4 O	32	28,70	—
Zn	32,5	29,15	28,97
$C^2ZnH^3, 2SO^2$	111,5	100,00	

Das *Silber-*, *Nickel-* und *Kupfersalz* zersetzen sich beim Eindampfen ihrer Lösungen. HOBSON.

* Chlormethyldithionsäure. $C^2H^3ClS^2O^4 = C^2H^3Cl, 2SO^2$. (IV. 248.)

CARIUS. *Ann. Pharm.* 114, 140; *Chem. Centr.* 1860, 582; *Chim. pure* 2, 256.

Methylthionchlorür oder *Chlorür der methylschwefligen Säure* $= \left.\begin{matrix}C^2H^3\\S^2O^2\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Darstellung. Man versetzt methylschweflige Säure (hinreichend rein durch Behandeln von Schwefelformafer mit Salpetersäure und unter wiederholtem Wasserzusatz bis zur Vertreibung aller Salpetersäure fortgesetztes Eindampfen zu erhalten) so lange unter Erwärmen mit etwa der doppelten Menge Fünffach-Chlorphosphor, bis kein Salzsäuregas mehr entwickelt wird und fängt das bei 150—153° Ueberdestillirende gesondert auf.

Eigenschaften. Dünne, farblose, scharf und reizend riechende, an der Luft schwach rauchende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit.

			CARIUS, Mittel
2 C	12	10,49	10,63
3 H	3	2,62	2,64
Cl	35,5	30,99	30,68
4 O	32	27,95	—
2 S	32	27,95	28,19
$C^2H^3Cl, 2SO^2$	114,5	100,00	

Zersetzungen. 1. Zerlegt sich mit *Wasser* langsam in Salzsäure und methylschweflige Säure. — 2. Beim Erhitzen mit wasserfreiem *Weingeist* entstehen methylschweflige Säure, schweflige Säure und Schweflig-Formvinester. — 3. *Fünffach-Chlorphosphor* bildet damit Phosphoroxychlorid und $C^2H^3Cl^3S^2O^2$. CARIUS.

* Bisulfomethholsäure. $C^2H^4, 4SO^3$. (IV. 248.)

BUCKTON und HOFMANN (1856). *Ann. Pharm.* 100, 129; *Chem. Soc. Qu. J.* 9, 241; *J. pr. Chem.* 68, 43 und 70, 470; *Chem. Centr.* 1856, 164; *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 366.

A. STRECKER (1856). *Ann. Pharm.* 100, 199; *J. pr. Chem.* 70, 426; *N. Ann. Chim. Phys.* 50, 115. — *Ann. Pharm.* 118, 290; *Chem. Centr.* 1861, 704; *Chim. pure* 3, 347.

Methylschweflige Säure $= \left.\begin{matrix}(S^2O^2)^2\\C^2H^2, H^2\end{matrix}\right\}O^8$ der Typentheorie.

Ist nach Buckton und Hofmann, wie auch nach Strecker identisch mit der von Liebig als *Methionsäure* (IV. 740) beschriebenen Säure.

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt Schwefelvinester mit Wasser und sättigt die erhaltene saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt. Es entsteht bisulfometholsaurer Baryt neben weinschwefelsaurem und isäthionsaurem Baryt, von denen ersterer zuerst auskrystallisirt. Wetherill (*Ann. Pharm.* 66, 117). — 2. Man vermischt vorsichtig in einer mit kaltem Wasser umgebenen Retorte entweder gleiche Maasse Acetonitril und rauchendes Vitriolöl oder 2 Maass Acetamid und 3 Maass rauchendes Vitriolöl und destillirt, bis keine Kohlensäure mehr entbunden wird. Das Destillat besteht aus Essigsäure, während die wässrige Lösung des zähen, braunen Retortenrückstandes, welche ausser bisulfometholsaurem noch zweifach-schwefelsaures und essig-schwefelsaures Ammoniak enthält, nach dem Kochen mit überschüssigem kohlensauren Baryt beim Erkalten Krystalle von bisulfometholsaurem Baryt absetzt. Man verwandelt das Barytsalz in das Bleisalz und zerlegt dieses in wässriger Lösung durch Hydrothion. Die stark saure Flüssigkeit erstarrt, nachdem sie bis zur Syrupdicke eingeengt ist, im Vacuum krystallinisch. Buckton und Hofmann. — 3. Essigschwefelsäure wird beim Erhitzen mit rauchendem Vitriolöl in Bisulfometholsäure und Kohlensäure zerlegt. $C^4H^4O^4, 2SO^3 + 2(SO^3, HO) = C^2H^4, 4SO^3 + 2CO^2$. Buckton und Hofmann. — 4. Milchsäure und milchsaurer Kalk geben beim Erhitzen mit rauchendem Vitriolöl ebenfalls Bisulfometholsäure. Strecker. — 5. Schwefelkohlenstoff-Schwefelforme, $C^2H^2S^2, 2CS^2$, wird durch erwärmte starke Salpetersäure unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Kohlensäure in Bisulfometholsäure verwandelt. Husemann (*Ann. Pharm.* 126, 203).

Eigenschaften. Strahlig krystallinische, stark saure Masse.

Zersetzungen. Wird weder durch ziemlich starkes *Erhitzen* noch durch anhaltendes Kochen mit *Salpetersäure* zersetzt. Strecker. — Auch *Chlorgas* macht daraus keine Schwefelsäure frei. Buckton und Hofmann.

Verbindungen. Sehr löslich in Wasser, an feuchter Luft rasch zerfliessend. — Die Salze werden durch Digeriren der wässrigen Säure mit den Oxyden und kohlensauren Salzen, oder durch Zerlegung des bisulfometholsauren Baryts mit den Schwefelsäuresalzen der betreffenden Metalle dargestellt. Sie sind krystallisirbar und in Wasser löslich. Beim Erhitzen mit Barythydrat liefern sie Sumpfgas neben schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryt. Buckton u. Hofmann. Strecker.

Ammoniaksalz. — Farblose, bisweilen zolllange, zwei- und eingliedrige Krystalle, die beim Erhitzen auf 140° (Strecker) oder 190° (Buckton und Hofmann) unverändert bleiben. (Näheres über Krystallf. von Ch. Brooke, *Ann. Pharm.* 100, 139).

			Buckton u. Hofmann, Mittel
2 C	12	5,71	5,32
2 N	28	13,33	12,98
10 H	10	4,76	5,22
12 O	96	45,73	—
4 S	64	30,47	30,55
$C^2H^2(NH^4)^2, 4SO^3$	210	100,00	

Kalisalz. $C^2H^2K^2, 4SO^3$. — Nadeln oder Körner, die sich in 14 Th. Wasser von 22° lösen. BUCKTON und HOFMANN. STRECKER.

Barytsalz. — Rhombische, sehr dünne, perlglänzende Tafeln, die im nicht völlig reinen Zustande ihr Krystallwasser schon bei 100°, aus Salzsäure umkrystallisirt aber erst bei 140° verlieren. STRECKER.

Das krystallisirte Salz hält 10,54 Proc. HO (Rechn. 10,37). BUCKTON und HOFMANN.

Wasserhaltiges Salz			LIEBIG	REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 23, 39)	WETHERILL	STRECKER
2 C	12	3,46	3,5	3,4	2,8	—
6 H	6	1,73	1,8	1,8	1,9	—
14 O	112	32,28	—	—	—	—
4 S	64	18,44	—	18,6	—	—
2 BaO	153	44,09	43,8	—	44,2	44,1
$C^2H^2Ba^2, 4SO^3 + 4Aq.$	347	100,00				

Getrocknetes Salz			BUCKTON u. HOFMANN Mittel
2 C	12	3,85	3,71
2 H	2	0,67	0,63
10 O	80	25,72	—
4 S	64	20,57	20,83
2 BaO	153	49,19	49,19
$C^2H^2Ba^2, 4SO^4$	311	100,00	

Bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefel, ohne dass Schmelzung eintritt und der unter Luftzutritt gebildete Glührückstand ist schwefelsaurer Baryt. Die durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Masse hält schwefligsaures und schwefelsaures Salz ungefähr zu gleichen Atomen. STRECKER. (Vgl. LIEBIG, IV. 741.)

Kalksalz. $C^2H^2Ca^2, 4SO^3$. — Feine, seidenglänzende Nadeln. STRECKER.

Zinksalz. $C^2H^2Zn^2, 4SO^3$. — Die freie Säure löst Zink unter Wasserstoffentwinklung. Die entstandene Salzlösung ist kaum zu krystallisiren. BUCKTON und HOFMANN.

Bleisalz. — a. *Einfach.* $C^2H^2Pb^2, 4SO^3 + 4Aq.$ — Wasserhelle, rhombische Prismen, die bei 100° wasserfrei und undurchsichtig werden. Hält 8,4 Proc. HO und 58,5 PbO (Rechn. 8,6 HO und 58,5 PbO). STRECKER.

b. *Drittel.* — Durch Kochen des vorhergehenden Salzes mit Bleioxydhydrat. Farblose Krystalle. Hält 70,57 Proc. PbO und 2,1 HO. STRECKER.

Kupfersalz. $C^2H^2Cu^2, 4SO^3 + 10Aq.$ — Blaue, rhombische Säulen, welche an der Luft verwittern und weisslich werden. Leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist. Das krystallisirte Salz hält 26,2 Proc. HO (Rechn. 27,5), das wasserfreie 33,6 Proc. CuO (Rechn. 33,4). STRECKER.

Silbersalz. — Dünne Nadeln und Blättchen, welche sich erst über 150° zersetzen und in wässrigem Weingeist löslich sind. BUCKTON und HOFMANN.

			Buckton u. Hofmann Mittel	Strecker Mittel
2 C	12	3,07	2,97	—
2 H	2	0,51	0,58	—
10 O	80	20,55	—	—
4 S	64	16,41	—	—
2 AgO	232	59,46	59,51	59,45
$C^2H^2Ag^2, 4SO^3$	390	100,00		

* Schwefligformester. C^2H^3O, SO^2. (IV. 249.)

Carius (1859). *Ann. Pharm.* 110, 209; *Chem. Centr.* 1859, 657; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 344; *Chim. pure* 1, 576. — *Ann. Pharm.* 111, 93; *J. pr. Chem.* 78, 164; *Chem. Centr.* 1859, 661; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 347; *Chim. pure* 1, 579.

Schwefligsäure-Methyläther = $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\(C^2H^3)^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Darstellung. 1. Man lässt überschüssigen Holzgeist vorsichtig auf Halbchlorschwefel einwirken. Es bildet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure, Salzsäure, Chlorformafer und Methylenmercaptan eine dünne, gelbe Flüssigkeit, die nach längerem Stehen in der Kälte und nach Entfernung des auskrystallisirten Schwefels ein Destillat liefert, aus welchem erst durch vielfach wiederholte Destillation eine kleine Menge des reinen Esters abgeschieden werden kann. Der bei der ersten Destillation bleibende zähflüssige Retortenrückstand ist methylschweflige Säure. — 2. Man bringt Holzgeist tropfenweise mit schwefelsaurem Dreifach-Chlorschwefel (Chlorthionyl = $S^2O^2Cl^2$) zusammen und fängt das bei der Destillation zwischen 121° und 122° Uebergehende getrennt auf. Auch hier ist der im Destillationsgefäss bleibende syrupartige Rückstand im Wesentlichen methylschweflige Säure.

Eigenschaften. Dünne, farblose Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Spec. Gew. 1,0456 bei 16°,2. Siedepunkt 121°,5 bei 0^m,7554 Druck. Dampfdichte 3,655—3,7029.

			Carius Mittel		Maass	Dichte
2 C	12	21.81	21,77	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	5,45	5,53	H-Gas	3	0,2079
3 O	24	43,66	43,85	O-Gas	$1^1/_2$	1,6639
S	16	29,08	28,85	S-Dampf	$^1/_2$	1,1093
C^2H^3O, SO^2	55	100,00	100,00	Ester-Dampf	1	3,8131

Zersetzungen. Zieht sehr rasch *Wasser* an und zersetzt sich damit unter Entwicklung von schwefliger Säure. — *Kali* und *kohlensaures Kali* zersetzen rasch in Holzgeist und schwefligsaures Kali. Versetzt man eine weingeistige Lösung des Esters mit einer ungenügenden Menge Kali, so fällt weisses methylschwefligsaures Kali aus. — Erhitzt man die weingeistige, mit trocknem *Ammoniak* gesättigte Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 120—140°, so entsteht schwefligsaures Ammoniak neben Methylamin.

Verbindungen. Mischt sich mit Weingeist in allen Verhältnissen. Carius.

Methylschweflige Säure. $C^2H^4O^2, 2SO^2$. (IV. 249.)

$\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^3,H\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 3. Man erwärmt Schwefelcyan-Schwefelformafer mit concentrirter Salpetersäure. Um die nach beendigter Einwirkung bleibende unreine methylschweflige Säure rein zu erhalten, stellt man das Barytsalz dar, sättigt die daraus durch verdünnte Schwefelsäure frei gemachte Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, zerlegt die Lösung des Bleisalzes durch Hydrothion und dampft im Wasserbade ein. Muspratt (*Ann. Pharm.* 65, 251). — 4. Durch Behandeln von Zweifach-Schwefelmethyl mit Salpetersäure. Muspratt (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 22). — 5. Durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Schwefelkohlenstoff-Schwefelformafer. Husemann (*Ann. Pharm.* 126, 269).

Verbindungen. Barytsalz. $C^2H^3BaO^2, 2SO^2 + Aq$. — Wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser, durch Weingeist aus der wässrigen Lösung fällbar. Verliert bei 100° 5,52 Proc. HO (Rechn. 5,22 Proc. HO). Hält im wasserhaltigen Zustande 7,23 Proc. C, 1,58 H, 19,80 S und 46,74 BaO (Rechn. 7,34 C, 1,24 H, 19,56 S und 46,82 BaO). Muspratt.

Bleisalz. — b. *Einfach.* $C^2H^3PbO^2, 2SO^2 + Aq$. — Rhombische Prismen. Verliert bei 100° 4,27 Proc. HO (Rechn. 4,32 Proc.) Muspratt.

Kupfersalz. — $C^2H^3CuO^2, 2SO^2 + 5Aq$. — Krystallisirt gut bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung. Das über Vitriolöl getrocknete Salz hält 6,94 Proc. C und 4,99 H (Rechn. 6,98 C und 4,65 H). Muspratt.

Methyl-Schwefelsäure. $C^2H^4O^2, 2SO^3$. (IV. 257.)

$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\C^2H^3,H\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Bei Einwirkung von Wasser auf Schwefel-Formester oder auf methylschwefelsauren Baryt entsteht eine beständigere Varietät der Methyl-Schwefelsäure. Church (*N. Phil. Mag. J.* 10, 40 und 11, 68).

Ueber Krystallmessungen des Kali- und Barytsalzes (beide sind zwei- und eingliedrig) s. Schabus (*Liebig-Kopp* 1854, 552).

* Schwefligsaurer Chlorformafer. $C^2H^3Cl, 2SO^2$. (IV. 259).

Carius (1860). *Ann. Pharm.* 114, 142; *Chem. Centr.* 1860, 181; *Chim. pure* 2, 250.

Chlorür der methylschwefligen Säure, Methylthionchlorür = $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Cl\end{matrix}$. Carius.

Bildung und Darstellung. Durch Behandlung von methylschwefliger Säure mit Fünffach-Chlorphosphor. Man dampft das durch Oxydation von Schwefelformafer mit Salpetersäure erhaltene Product im Wasserbade unter beständig erneutem Wasserzusatz so lange ein, bis alle Salpetersäure verflüchtigt ist, versetzt die rückständige unreine methyschweflige Säure in einem Kölbchen vorsichtig mit dem doppelten Gewicht Fünffach-Chlorphosphor, erwärmt und fügt zuletzt von letzterem noch so viel in kleinen Stückchen hinzu, bis keine Salzsäure mehr auftritt. Darauf wird durch fractionirte Destillation das zugleich gebildete Phosphoroxychlorid von dem bei etwa 150° siedenden schwefligsauren Chlorformafer getrennt.

Eigenschaften. Farblose, dünne Flüssigkeit, schwerer als Wasser, bei 150—153° siedend. Riecht scharf und zum Niessen reizend. Raucht schwach an der Luft.

			Carius, Mittel
2 C	12	10,49	10,63
3 H	3	2,62	2,64
2 S	32	27,95	28,20
4 O	32	27,95	—
Cl	35,5	30,99	30,86
$C^2H^3Cl, 2SO^2$	114,5	100,00	

Zersetzungen. Zerfällt beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren unter Abscheidung einer Spur kohliger Substanz vollständig in Chlorformafer und schweflige Säure. — Zersetzt sich mit *Wasser* langsam in Salzsäure und methylschweflige Säure. — Beim Erhitzen mit wenig überschüssigem wasserfreiem *Weingeist* im zugeschmolzenen Rohr bei 100° entstehen Chlorvinafer, methylschweflige Säure, sowie etwas schweflige Säure und Schwefligformvinester. — *Fünffach-Chlorphosphor* zersetzt sich damit im geschlossenen Rohr bei 150—160° in Chlorvinafer, chlorschweflige Säure und Phosphoroxychlorid. $C^2H^3Cl, 2SO^2 + PCl^5 = C^2H^3Cl + 2SOCl + PO^2Cl^3$. Carius.

* Methylselenige Säure. $C^2H^4O^2, 2SeO^2$. (IV. 259.)

Wöhler und Dean (1855). Dean, *Diss. Gött.* 1855; *Ann. Pharm.* 97, 6; *J. pr. Chem.* 68, 142; *Chem. Centr.* 1856, 69; *N. Sill. Am. J.* 21, 245.

$\left.\begin{matrix}Se^2O^2\\C^2H^3, H\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Darstellung. Man löst Selenformafer in starker Salpetersäure. Die bis zur Syrupdicke concentrirte Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei von methylseleniger Säure.

Eigenschaften Farblose Prismen, bei 122° schmelzend, stark Lackmus röthend, von unangenehmem Geruch und metallischem Geschmack. Zerfliessen an der Luft.

Zersetzungen. Verbrennt beim *Erhitzen* an der Luft mit blauer Flamme; beim Erhitzen im Röhrchen entstehen stark reizend riechende Dämpfe und ein rothgelbes Oel neben seleniger Säure und geschmolzenem Selen. — *Schweflige Säure* scheidet aus der wässrigen Lösung Selenformafer aus. — Beim Verdunsten der mit *Salzsäure* versetzten Lösung entsteht chlormethylselenige Säure.

Verbindungen. Löst sich sehr leicht in *Wasser* und *Weingeist.*

Ammoniaksalz. — Krystallinisch.

Barytsalz. — Wird als weisse krystallinische Fällung aus der Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz von Chlorbaryum erhalten.

Silbersalz. $C^2H^3O, AgO, 2SeO^2$. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd. Glänzende Prismen, die sich am Licht

und in der Wärme rasch schwärzen, schon bei gelindem Erhitzen Selen und Selensilber geben und sich in kaltem Wasser wenig lösen. Hält 45,8 Proc. Ag (Rechn. 43,2). Wöhler und Dean.

* Chlormethylselenige Säure. $C^2H^4Se^2ClO^5 = C^2H^3O, HCl, 2\,SeO^2$. (IV. 259.)

Wöhler und Dean (1855). *Ann. Pharm.* 97, 6.

Darstellung. Man verdunstet eine mit Salzsäure versetzte Lösung der methylschwefligen Säure.

Eigenschaften. Durchsichtige, stark saure Prismen, zwischen 88° und 90° unter theilweiser Zersetzung zu einem braunen Oel schmelzend und dann amorph erstarrend. Riecht und schmeckt unangenehm.

			Wöhler u. Dean
2 C	12	7,0	7,2
4 H	4	2,4	3,3
Cl	35,5	20,8	20,7
5 O	40	23,5	—
2 Se	80	46,3	45,7
$C^2H^4Se^2ClO^5$	171,5	100,0	

Zersetzungen. Beim *Erhitzen* im Röhrchen entsteht Selen und ein gelbes Oel. — Mit den Basen zersetzt sie sich unter Bildung eines Chlormetalls und eines methylselenigsauren Salzes. — *Schweflige Säure* fällt ein dunkelrothes Oel, wahrscheinlich Zweifach-Selenmethyl. — Durch *Hydriodsäure* wird ein jodhaltiges dunkelschwarzes Oel ausgeschieden, das erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt und wahrscheinlich die *jodmethylselenige Säure* ist. — *Hydrobromsäure* erzeugt eine geringe weisse Fällung, die sich beim Erwärmen wieder löst. Beim freiwilligen Verdunsten entstehen Krystalle, welche wahrscheinlich *brommethylselenige Säure,* $C^2H^4Se^2BrO^5$, sind.

Die chlormethylselenige Säure löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist,* aber zerfliesst nicht. Wöhler und Dean.

* Binitromethylsäure. $C^2N^2H^4O^4 = C^2H^4, N^2O^4$. (IV. 259.)

Frankland (1856). *Ann. Pharm.* 99, 369; *J. pr. Chem.* 70, 70; *Chem. Centr.* 1856, 881; *N. Phil. Mag.* J. 13, 379; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 103.

Bildung. Beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit vinätherischem Zinkmethyl entsteht schon bei gewöhnlichem Druck, rascher unter erhöhtem Druck zinkmethyl-binitromethylsaures Zinkoxyd.

Binitromethylsaures Natron. $C^2H^3Na, N^2O^4 + 2\,Aq$. — Man zersetzt das Zinksalz mit kohlensaurem Natron, verdunstet das Filtrat zur Trockne und zieht den Rückstand mit starkem Weingeist aus. Die beim Verdampfen der weingeistigen Lösung entstehenden Krystalle sind sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Halten nach dem Trocknen bei 100° 25,83 Proc. NaO (Rechn. 26,72 NaO).

Binitromethylsaures Zinkoxyd. — Zinkmethyl-binitromethylsaures Zinkoxyd wird durch Wasser zersetzt, die entstandene milchige

Lösung von *halb-binitromethylsaurem Zinkoxyd* ($C^2ZnH^3N^2O^4+ZnO$) mit Kohlensäure behandelt und die vom gefällten kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet. — Kleine Krystalle.

			Frankland
2 C	12	10,30	11,28
2 N	28	24,03	—
4 H	4	3,43	3,50
4 O	32	27,47	—
ZnO	40,52	34,77	33,91
$C^2H^3ZnN^2O^4+Aq.$	116,52	100,00	

Zinkmethyl-binitromethylsaures Zinkoxyd. $C^2H^3ZnN^2O^4+C^2H^3Zn$. — Man behandelt vinätherisches Zinkmethyl unter hohem Druck in einem kupfernen Apparat mit Stickoxyd. — Farblose Nadeln, die sich an der Luft rasch oxydiren (vergl. zinkäthyl-binitroäthylsaures Zinkoxyd) und sich mit Wasser augenblicklich in Sumpfgas und halb-binitromethylsaures Zinkoxyd zersetzen. Frankland.

* Salpetrigformester. C^2H^3O, NO^3. (IV. 260.)

A. Strecker (1854). *Ann. Pharm.* 91, 76; *J. pr. Chem.* 62, 437; *Chem. Centr.* 1854, 652; *Compt. rend.* 39, 54; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 366.

Salpetrigsaures Methyloxyd.

Salpetrigsäure-Methyläther = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\NO^2\end{matrix}\right\}O^2$ oder *Methylnitrit* = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\NO^4\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Brucin. — 2. Bei Behandlung von Holzgeist mit Salpetersäure unter Zusatz von metallischem Kupfer oder arseniger Säure.

Darstellung. Man erwärmt rohen, über Kalk rectificirten Holzgeist mit Salpetersäure und etwas metallischem Kupfer oder arseniger Säure in einer mit tubulirter Vorlage versehenen Retorte. Die weniger flüchtigen Producte (Salpeterformester, Xylit u. s. w.) sammeln sich in der Vorlage, während der gasförmig entweichende Salpetrigformester, nachdem er zuerst durch wässriges Kali, dann durch Eisenvitriollösung geleitet, endlich in einer Chlorcalciumröhre getrocknet ist, in einer auf —30° bis —40° erkälteten U-förmigen Röhre verdichtet wird. Von der erhaltenen anfangs grünlichen, hernach gelblichen Flüssigkeit destillirt man etwa drei Viertel durch vorsichtiges Erheben der Röhre aus der Kältemischung in eine zweite erkältete Röhre über.

Eigenschaften. Fast farblose, bei —12° siedende, wie Salpetersäure riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,991. Es wurden auf 1 At. C, 2,97 At. H und auf 1 Maass N 1,94—2,01 Maass CO^2 gefunden.

Wird durch weingeistiges Kali schon bei niederer Temperatur unter Bildung von salpetrigsaurem Kali zerlegt. Strecker.

Salpeter-Formester. C^2H^3O, NO^5. (IV. 260.)

Salpetersäure-Methyläther = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\NO^4\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Darstellung. Man destillirt eine Mischung von Holzgeist, Salpetersäure und salpetersaurem Harnstoff. Lea. — 200 Cub.-Cent. Holzgeist,

welcher durch Destillation mit concentrirtem wässrigem Natron von allem Essig-Formester befreit ist, werden mit 40 Grm. salpetersaurem Harnstoff und 150 Cub.-Cent. reiner Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. versetzt. Man destillirt bis auf ein Drittel, fügt diesem noch 170 Cub.-Cent. Holzgeist und 130 Cub.-Cent. Salpetersäure hinzu und destillirt eben soweit. Den Rest versetzt man noch einmal mit 150 Cub.-Cent. Holzgeist, 110 Cub.-Cent. Salpetersäure und 10 Grm. salpetersaurem Harnstoff und destillirt abermals bis auf ein Drittel ab, schüttelt darauf das Destillat mit Kochsalzlösung und behandelt den hierdurch abgeschiedenen Ester mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali. 420 Grm. Holzgeist liefern 300 Grm. rohen Salpeter-Formester. — Nach der bisherigen Vorschrift (IV. 260) konnte der Ester nicht erhalten werden. LEA (*N. Sill. Am. J.* 33, 227; *Chem. Centr.* 1862, 602).

Zersetzungen. Der Salpeter-Formester wird in seiner mit *Ammoniak* gesättigten weingeistigen Lösung in der Kälte langsam, LEA, beim Erhitzen rasch unter Bildung von Methylamin zersetzt. JUNCADELLA (*Compt. rend.* 48, 342). — *Kali* entwickelt daraus schon in der Kälte allmälig Formäthergas. BERTHELOT (*Compt. rend.* 49, 212).

Ameisen-Formester. C^2H^3O, C^2HO^3. (IV. 261.)

Ameisensäure-Methyläther = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2HO^2\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Spec. Gew. 0,9447 bei 0°; kocht bei 33°,4 unter 0,760 Met. Druck. KOPP (*Pogg.* 72, 1 und 223). — Bei anhaltender Einwirkung von Chlor entsteht Perchlorameisenformester. (Vergl, IV. 924). CAHOURS.

* Bimethylenoxyd. $C^4H^4O^4 = (C^2H^2)^2, O^4$. (IV. 262).

BUTLEROW. *Ann. Pharm.* 111, 243; *Chem. Centr.* 1859, 876; *Compt. rend.* 49, 137; *J. pr. Chem.* 78, 352. — *Ann. Pharm.* 115, 322; *Chem. Centr.* 1860, 1016; *Chim. pure* 2, 425.

Dioxymethylen, Bimethylenäther = $\left.\begin{matrix}C^2\overset{''}{H}^2\\C^2\overset{''}{H}^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Bildung und Darsellung. 1. Man erwärmt vorsichtig gleiche Atome Zweifach-Jodforme und oxalsaures Silberoxyd, vermischt entweder mit 2 Th. Glaspulver oder mit Steinöl übergossen. Die unter Entweichen von Kohlensäure und Kohlenoxyd in der Vorlage sich condensirende weisse, fest anhaftende Schicht wird mit Vinäther, Weingeist und Wasser gewaschen, über Vitriolöl getrocknet und im zugeschmolzenen Rohr sublimirt. $2C^4Ag^2O^8 + 2C^2H^2J^2 = C^4H^4O^4 + 4AgJ + 2C^2O^4 + 2C^2O^2$. — 2. Die bei Destillation der Aethoxacetsäure übergehende Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit Bimethylenoxyd als weisses Pulver ab. HEINTZ (*Zeitschr. f. d. ges. Naturw.* 18, 393).

Eigenschaften. Harte, spröde, undeutlich krystallinische Rinden, geschmacklos und nur beim Erhitzen einen scharfen, reizenden Geruch zeigend. Sie verflüchtigen sich schon unter 100°, schmelzen und sieden bei ungefähr 152°. Bei kürzerem Kochen in Wasser, Weingeist und Vinäther nicht löslich, jedoch in Wasser völlig sich lösend, wenn damit im zugescholzenenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt wird. Dampfdichte 2,07.

			Butlerow			Maass	Dichte
4 C	24	40,00	39,06	39,11	C-Dampf	4	1,664
4 H	4	6,66	6,72	6,84	H-Gas	4	0,2772
4 O	32	53,34	—	—	O-Gas	2	2,2186
$C^4H^4O^4$	60	100,00			Bimethylenoxyd-	2	4,1598
					dampf	1	2,0799

Zersetzungen. *Sauerstoffgas* oxydirt bei Gegenwart von Platinschwamm, rascher in erhöhter Temperatur zu Kohlensäure und Kohlenoxyd. *Silber-* und *Quecksilberoxyd*, *Salpetersäure* und ein Gemisch von *zweifach-chromsaurem Kali* und verdünnter Schwefelsäure wirken ähnlich. — *Jodphosphor* bildet damit unter theilweiser Verkohlung Zweifach-Jodforme. — Beim Erhitzen mit *Bleihyperoxyd* und *Wasser* im zugeschmolzenen Rohr entstehen kohlensaures und ameisensaures Bleioxyd. — Mit trocknem *Ammoniak* bildet sich eine krystallisirende Base, Sextimethylenamin.

Verbindungen. In *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*, selbst bei kürzerem Kochen, nicht löslich, jedoch in ersterem völlig sich lösend, wenn man damit im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Butlerow.

* Bimethylensulfür. $C^4H^4S^4 = (C^2H^2)^2, S^4$. (IV. 262.)

Girard (1857). *Compt. rend.* 43, 396; *Ann. Pharm.* 100, 306.
Husemann. *Gött. Nachr.* 1862, 502; *Ann. Pharm.* 126, 294.

Darstellung. 1. Man erwärmt Zweifach-Schwefelforme, C^2H^2, S^2, auf 150° und krystallisirt das gebildete Sublimat aus Schwefelkohlenstoff oder Benzin. Husemann. — 2. Man setzt Schwefelkohlenstoff der etwa achttägigen Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure aus und entfernt alsdann durch vorsichtige Destillation den unzersetzten Antheil des ersteren. Aus der nun milchigen Flüssigkeit scheiden sich nach dem Erkalten feine weisse Nadeln aus, während ein aufschwimmendes, unter 100° nicht flüchtiges Oel zu ähnlichen Krystallen erstarrt. Man wäscht mit Wasser und entfernt mit wenig Vinäther ein beigemengtes übelriechendes Oel. Girard.

Eigenschaften. Weisse Nadeln (quadratisch, Girard; zwei- und eingliedrig, Husemann), unter 150° sublimirend, über 200° schmelzend und sich zersetzend, von unerträglichem Zwiebelgeruch. — Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Weingeist, Vinäther und Steinöl, etwas besser in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin sich lösend. Girard. Husemann.

				Girard	
4 C	24	25,8	25,6	25,9	26,0
4 H	4	4,3	4,4	4,5	4,4
4 S	64	69,9	70,4	69,5	—
$C^8H^4S^4$	92	100,0	100,4	99,9	

Kali, Ammoniak, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung. GIRARD. — Concentrirte Salpetersäure erzeugt unter lebhafter Entwicklung salpetriger Dämpfe *Bimethylensulfoxyd*, $(C^2H^2)^2S^4O^4$. HUSEMANN. — Salpetersaures Silberoxyd, Einfach-Chlorquecksilber, Zweifach-Chlorplatin und Dreifach-Chlorgold gehen mit dem Bimethylensulfür schwer lösliche, krystallinische Verbindungen ein. GIRARD. HUSEMANN.

Schwefelkern C^2HS.

Sulfoform. $C^2HS^3 = C^2HS, S^2$. (IV. 264.)

Das beim Erhitzen von Jodoform mit Zinnober entstehende flüchtige Oel (BOUCHARDAT's Sulfoform) ist Schwefelkohlenstoff, EGGERT (*Chem. Centr.* 1857, 513), womit freilich BOUCHARDAT's Beschreibung der von ihm erhaltenen Substanz nicht übereinstimmt.

Jodkern C^2JH.

Jodoform. C^2HJ, J^2. (IV. 265.)

$\left.\begin{matrix}C^2HJ^2\\J\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C^2H\\J^3\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Eigenschaften. Krystallisirt drei- und einaxig. (Näheres: RAMMELSBERG, *Liebig-Kopp*, 1857, 431).

Zersetzungen. Die Lösung des Jodoforms in Schwefelkohlenstoff färbt sich im *Lichte* durch Freiwerden von Jod. HUMBERT (*N. J. Pharm.* 29, 352). — Bei mehrstündigem *Erhitzen* im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erfolgt Zersetzung unter Bildung von Zweifach-Jodforme. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 267). — Auch beim Erhitzen mit trocknem *Jod* wird Zweifach-Jodforme gebildet. HOFMANN. — Beim Kochen mit weingeistigem *Kali* und späterem Destilliren wird ein Destillat erhalten, welches auf Wasserzusatz ein farbloses, bei —6° krystallinisch erstarrendes, bei 181—182° siedendes, ätherisch riechendes Oel abscheidet, welches nach BRÜNING (*Ann. Pharm.* 104, 187) *Bijodformäther*, C^2HJ^2O, ist, nach BUTLEROW (*Compt. rend.* 46, 595) aber Zweifach-Jodforme sein soll. — Beim Erhitzen mit einer vinätherischen Lösung von *Zweifach-Chlorquecksilber* auf 150° entstehen Chlorjodoform, C^2HJ, Cl^2, und Jodquecksilber. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 30. 38). — Beim gelinden Erwärmen mit *Vinäther-Natron* wird Zweifach-Jodforme gebildet. BUTLEROW (*Ann. Pharm.* 107, 110). — Beim Einleiten von *Cyangas* in eine weingeistige Lösung von Jodoform bilden sich zwei metallglänzende Verbindungen, eine violette, C^2HJ, JCy, und eine noch jodärmere grünlich-goldgelbe. ST. ÈVRE (*Compt. rend.* 27, 533). Beide Körper sind nur Jodoform, verunreinigt mit einer beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff in braunen Flocken zurückbleibenden cyan- oder paracyanartigen Substanz. v. GILM (*Ann. Pharm.* 115, 46). — Bei mehrtägigem Erhitzen mit weingeistigem *Schwefelcyankalium* im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erfolgt völlige Zersetzung unter Bildung eines scharf nach Rettig riechenden, nicht näher untersuchten Oels. HLASIWEZ (*Ann. Pharm.* 112, 184).

Chlorjodoform. C^2HJ, Cl^2. (IV. 271.)

Bildung. 2. Beim Erhitzen des Jodoforms mit einer vinätherischen Lösung von Zweifach-Chlorquecksilber auf 150°. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 30, 38).

Eigenschaften. Farblos. Spec. Gew. 2,454 bei 0° oder 2,403 bei 21°,5. Siedet bei 131°. BORODINE (*Ann. Pharm.* 126, 239).

Verbindungen. In allen Verhältnissen in Weingeist und Vinäther löslich. BORODINE.

Bromkern C^2BrH.

Bromoform. C^2HBr, Br^2. (IV. 272.)

$\left.\begin{matrix} C^2HBr^2 \\ Br \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} C^{2'''}H \\ B^3 \end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Bildung. 5. Bei Einwirkung von Brom auf citronensaure, itakonsaure und citrakonsaure Salze. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 484). — 6. Beim Einwirken von Bromkalk auf Terpentinöl und andere ätherische Oele. CHAUTARD (*Compt. rend.* 34, 485). — 7. Beim Erhitzen von Bibrombernsteinsäure mit Brom und Wasser. $C^8H^4Br^2O^8 + 4HO + 8Br = C^2HBr^3 + 6CO^2 + 7HBr$. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* Suppl. 1, 354).

Eigenschaften. Spec. Gew. 2,90 bei 12°, Siedepunkt 152°, Dampfdichte 8,63. CAHOURS.

Zersetzungen. 5. Wässriges *Kali* zersetzt zu Bromkalium, Wasser und Kohlenoxyd; bei Anwendung von weingeistigem Kali tritt auch ölbildendes Gas auf. HERMANN (*Ann. Pharm.* 95, 211). — 6. *Ammoniak* zersetzt unter Bildung von Brom- und Cyan-Ammonium. $C^2HBr^3 + 5NH^3 = 3NH^4Br + NH^4, C^2N$. CLOËZ (*Compt. rend.* 46. 344).

Bromkern C^2Br^2.

Einfach-Bromkohlenstoff. C^2Br^2 oder C^4Br^4. (IV. 274).

Darstellung. 5. Man schüttelt Zweifach-Bromtribromvine, C^4HBr^3, Br^2, mit weingeistiger Kalilösung und fügt dann Wasser hinzu. Das sich ausscheidende Oel krystallisirt aus weingeistiger oder vinätherischer Lösung. LENNOX (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 257; *Ann. Pharm.* 122, 122).

Chlorkern C^2ClH.

Chloroform. C^2HCl, Cl^2. (IV. 275.)

$\left.\begin{matrix} C^2HCl^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} C^{2'''}H \\ Cl^3 \end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Bildung. 7. Bei der Einwirkung von wässrigem Chlorkalk auf Terpentinöl, Citronenöl, Bergamottöl, Copaivaöl, Pfeffermünzöl, Rosmarinöl u. m. a. flüchtige Oele, CHAUTARD (*N. J. Pharm.* 21, 88), ferner

auf Mylalkohol, SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 30. 401), auf verschiedene, besonders die in Wasser löslicheren Ester, z. B. Essig- und Ameisen-Vinester, Ameisen- und Oxal-Formester, sowie auf weinschwefelsauren und weintartersauren Kalk, SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 36, 199). — 8. Beim Behandeln von Zweifach-Chlorkohlenstoff mit Zink und verdünnter Schwefelsäure. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 107, 212).

Darstellung. Zu 3. Das aus Holzgeist bereitete Chloroform ist mit einem empyreumatischen Oele verunreinigt, welches leichter als Wasser ist, zwischen 85° und 133° überdestillirt und auch durch wiederholtes Destilliren mit Vitriolöl nicht völlig zu beseitigen ist. SOUBEIRAN und MIALHE (*N. J. Pharm.* 16, 5). — Zu 4. Ausser anderen ähnlichen sind auch die folgenden Gewichtsverhältnisse empfohlon: 5 Th. Chlorkalk, 30 Th. Wasser und 1 Th. 85proc. Weingeist, SOUBEIRAN (*Compt. rend.* 25, 799); 10 Th. Chlorkalk, 30 Th. Wasser und 1 Th. 80proc. Weingeist, MEURER (*Chem. Centr.* 1848, 154); 10 Th. Chlorkalk, 32 Th. Wasser und $2^1/_2$ Th. 84proc. Weingeist, CARL (*Chem. Centr.* 1848, 236); 10 Th. Chlorkalk, 5 Th. Aetzkalk, 35—40 Th. Wasser und $1-1^1/_2$ Th. 85proc. Weingeist (das Product ist sogleich chlorfrei), LAROCQUE und HURAULT (*N. J. Pharm.* 13, 97); 8 Th. Chlorkalk, 1 Th. Aetzkalk, 40 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist, SIEMERLING (*N. Br. Arch.* 53, 23); 10 Th. Chlorkalk. 1 Th. gelöschten Kalk, 25 Th. Wasser und 1 Th. käuflicher Weingeist, KESSLER (*N. J. Pharm.* 13, 162); 8 Th. Chlorkalk, 32 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist von 0,845 spec. Gew., RAMDOHR (*N. Br. Arch.* 83, 280); 100 Th. Chlorkalk, 400 Th. Wasser und $17^1/_2$—20 Th. Weingeist von 90° Tr., HIRSCH (*N. Br. Arch.* 107, 137). — Die grösste Ausbeute an Chloroform wird erhalten, wenn die Destillation nicht unter 65° und nicht über 73° stattfindet. Zweckmässig wird der Chlorkalk in heissem Wasser vertheilt und der Weingeist erst dann zugesetzt, wenn die Mischung 65° hat. Die Destillation erfolgt dann von selbst oder wird durch einen Strom Wasserdampf eingeleitet. M. PETTENKOFER (*N. Repert.* 10, 103). — Auch das aus Weingeist bereitete rohe Chloroform enthält, wenn auch in geringerer Menge, ein empyreumatisches Oel beigemengt. Dasselbe ist chlorfrei und destillirt erst über 68°. Durch fractionirte Destillation kann daraus eine bei 138° siedende, farblose, brennbare, aromatisch riechende Flüssigkoit von 0,840 spec. Gew. und ein unter Zersetzung zwischen 138—216° übergehendes Oel von 0,985 spec. Gew. gewonnen werden. Beide geben bei Behandlung mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Baldrianmylester und Baldriansäure. Vielleicht sind sie Gemenge von *Paramylen* und *Metamylen* mit etwas Amylen. PEMBERTON (*Pharm. J. Trans.* 12, 599). — 7. Man destillirt ein Gemisch von 16 Th. Chlorkalk, 32 Th. Wasser, 1 Th. Weingeist und 2 Th. Chlorvinafer. Es werden $^5/_8$ Th. Chloroform erhalten. PIERLOZ-FELDMANN (*J. de Chim. méd.* 4, 309). — 8. Man destillirt 8 Th. Chlorkalk mit 24 Th. Wasser und 1 Th. Terpentinöl. CHAUTARD (*N. J. Pharm.* 21, 88). Dabei wird nur wenig Chloroform erhalten, die Einwirkung ist eine sehr stürmische und das Product riecht nach Terpentinöl. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 21, 94).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,5252 bei 0°. Siedet bei 63°,5 unter 0,7725 Meter Druck. PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 199).

Zersetzungen. Zu 6. Bei wochenlangem Erhitzen mit weingeistigem *Kali* auf 100° entstehen neben humusartigen Producten Ameisensäure und etwas Vinegas. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 87). Damit in Uebereinstimmung ist die Beobachtung GEUTHER'S (*Ann. Pharm.* 123, 121), dass bei Behandlung von reinem Chloroform mit weingeistigem Kali Kohlenoxydgas erhalten wird, und zwar um so reichlicher,

je verdünnter und wässriger die Kalilösung angewandt wird. — 9. Leitet man *Hydrothion* zu unter Wasser befindlichem Chloroform, so verwandelt es sich in einen weissen, in vierseitigen Prismen krystallisirenden, schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam sublimirbaren, bei Handwärme schmelzenden Körper von knoblauchartigem Geruch und brennendem Geschmack, der als eine Verbindung von gleichen Atomen Chloroform und Hydrothion mit einer unbestimmten Menge Wasser betrachtet werden kann. *Hydroselensäure* bildet mit Chloroform eine entsprechende Verbindung. Loir (*Compt. rend.* 34, 547). — 10. Trocknes *Ammoniak* zersetzt erst in der Nähe der Rothglühhitze zu Salmiak und Cyanammonium. Mit wässrigem Ammoniak entsteht unter und bei 180° nur ameisensaures Ammoniak und Salmiak, während weingeistiges Ammoniak bei 180—190° vorwiegend Cyanammonium und nur wenig ameisensaures Ammoniak bildet. Heintz (*Pogg.* 98, 263). — 11. Beim Ueberleiten von Chloroformdampf über rothglühendes *Kupfer* bildet sich Acetylen. Berthelot (*Compt. rend.* 50, 805). — 12. Bei längerer Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure entsteht Bichlorformafer, $C^2H^2Cl^2$. Geuther (*Ann. Pharm.* 107, 212). — 13. Bei Einwirkung von *Natrium* auf Chloroform bei Gegenwart von Holzgeist, resp. Weingeist, Mylalkohol oder Aceton, hat E. Hardy (*N. Ann. Chim. Phys.* 65, 340 und 69, 291) eine grosse Reihe von unkrystallisirbaren Körpern erhalten. Sie sind zwar benannt und mit Formeln versehen, aber bei dem Mangel aller analytischen Beweisstücke muss hier auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Verbindungen. Es lösen 100 Th. Chloroform:

nach M. Pettenkofer (*N. Jahrb. Pharm.* 10, 270)

von Morphin	0,57 Th.	von Strychnin	20,16 Th.
„ Narcotin	37,17 „	„ Brucin	56,79 „
„ Cinchonin	4,31 „	„ Atropin	51,69 „
„ Chinin	57,47 „	„ Veratrin	58,49 „

nach Schlimpert (*N. Br. Arch.* 100, 151)

von Morphin	1,66 Th.	von Veratrin	11,60 Th.
„ essigs. Morphin	1,66 „	„ Atropin	33,00 „
„ Chinin	15,00 „	„ Strychnin	14,10 „
„ schwefels. Chinin	0,00 „	„ salpeters. Strychnin	6,60 „
„ salzs. Chinin	11,10 „	„ Caffeïn	11,00 „
„ Cinchonin	2,50 „	„ Digitalin	1,25 „
„ schwefels. Cinchonin	3,00 „	„ Brucin	14,00 „
„ Chinidin	25,31 „	„ Aconitin	22,00 „

Schwefel-Chlorformafer. C^2ClH, HS. (IV. 275).

Riche (1854). *Compt. rend.* 39, 910; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283; *J. pr. Chem.* 64, 152; *Ann. Pharm.* 92, 353.

Man leitet auf die Oberfläche von erkältetem Schwefelformafer langsam trocknes Chlorgas und treibt darauf unter Erwärmen auf 50—60° durch einen raschen Strom getrockneter Kohlensäure das gebildete Salzsäuregas und den Ueberschuss des Schwefelformafers aus.

Gelbes, nur theilweise unzersetzt destillirbares, unangenehm riechendes Oel; schwerer als Wasser. RICHE.

			RICHE, Mittel
2 C	12	18,18	18,92
2 H	2	3,03	3,41
Cl	35,5	54,54	53,22
S	16	24,25	—
C^2ClH, HS	65,5	100,00	

Chlorkern C^2Cl^2.

* Schwefel-Bichlorformafer. C^2Cl^2, HS. (IV. 281).

RICHE (1854). *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283; *J. pr. Cem.* 64, 152; *Ann. Pharm.* 92, 353.

Man behandelt rohen Schwefel-Chlorformafer im zerstreuten Tageslichte so lange mit trocknem Chlorgas, bis dieses nicht mehr verschluckt wird und treibt alsdann durch einen Strom trockner Kohlensäure das Salzsäuregas aus. — Schweres, gelbes, nur theilweise unzersetzt destillirbares Oel. RICHE.

		RICHE, Mittel
2 C	12	12,70
H	1	1,17
2 Cl	71	70,35
S	16	—
C^2Cl^2, HS	100	

Schwefel-Trichlorformafer. C^2Cl^2, ClS. (IV. 282).

RICHE (1854). *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283; *J. pr. Chem.* 64, 152; *Ann. Pharm.* 92, 353.

Man lässt trocknes Chlorgas im directen Sonnenlichte auf Schwefel-Bichlorformafer einwirken, destillirt dann die entstandene hellrubinrothe Flüssigkeit und sammelt das bei 155—163° Uebergehende. Denselben Körper erhält man auch als Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Zweifach-Schwefelmethyl. — Ambergelbe, unzersetzt siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Dampfdichte 5,68. Unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist und Vinäther. RICHE.

			REGNAULT	RICHE Mittel		Maass	Dichte
2 C	12	8,82	8,40	9,37	C-Dampf	2	0,8320
3 Cl	106,5	79,41	—	79,16	Cl-Gas	3	7,3629
S	16	11.77	—	—	S-Dampf	½	1,1093
C^2Cl^2, ClS	134,5	100,00			Afer-Dampf	2	9,3042
						1	4,6521

Zweifach-Chlorkohlenstoff. C^2Cl^2, Cl^2. (IV. 283).

Bildung und Darstellung. 4. *Schwefelformafer durch Chlor zersetzt.* Bei fortgesetztem Einleiten von trocknem Chlorgas in Schwefelformafer entsteht

unter Mitwirkung des Sonnenlichts ausser Schwefel-Bichlorformafer, Schwefel-Trichlorformafer und Chlorschwefel auch Zweifach-Chlorkohlenstoff. RICHE (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283). — 5. *Schwefelkohlenstoff durch Fünffach-Chlorantimon zersetzt.* $2CS^2 + 2SbCl^5 = C^2Cl^4 + 2SbCl^3 + 4S$. Man leitet zu einem in einer Retorte befindlichen Gemisch von Fünffach-Chlorantimon und überschüssigem Schwefelkohlenstoff trocknes Chlorgas und behandelt das bei nachheriger Destillation unter 100° Uebergeheude zur Entfernung von Dreifach-Chlorantimon, Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff mit kochendem wässrigem Kali. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 264).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,6298 bei 0°; Siedepunkt 78°,1 bei 0,7483 Meter Druck. PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 199).

Zersetzungen. Freier *Wasserstoff* zersetzt in der Nähe der Rothglühhitze unter Bildung von Sumpfgas und Vinegas. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 48). Wasserstoff im Entstehungsmoment (Zink und verdünnte Schwefelsäure) verwandelt den Zweifach-Chlorkohlenstoff allmälig in Chloroform und Bichlorformafer. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 107, 212).

* *Nitrokern* C^2HX.

* Nitroform oder Trinitroform. $C^2N^3HO^{12} = C^2HX, X^2$. (IV. 286).

SCHISCHKOFF (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 310; *Ann. Pharm.* 101, 213; *Chem. Centr.* 1857, 157. — *Compt. rend.* 45, 144; *Ann. Pharm.* 103, 364; *Chem. Centr.* 1857, 685. — *Ann. Pharm.* 119, 247; *N. Petersb. Acad. Bull.* 4, 194; *J. pr. Chem.* 84, 239; *Chem. Centr.* 1861, 753.

Trinitromethyl-Wasserstoff = $\left.\begin{matrix}C^2X^3\\H\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Darstellung. Man behandelt das Ammoniak- oder Kalisalz des Nitroforms mit concentrirter Schwefelsäure. Das Nitroform sammelt sich als dünnflüssige, beim Erkalten erstarrende Schicht auf der Oberfläche. Es wird gereinigt, indem man es durch gelindes Erwärmen und Abkühlen wiederholt krystallisiren lässt und jedesmal das flüssig Bleibende abgiesst.

Eigenschaften. Farblos, unter 15° fest und in Würfeln (Rhomboëdern?) krystallisirend. Von sehr unangenehmem Geruch und bitterem Geschmack.

				SCHISCHKOFF	
2 C	12	7,94	9,03	7,50	7,91
3 N	42	27,81	27,05	28,00	—
H	1	0,66	0,84	0,87	0,89
12 O	96	63,59	—	—	—
$C^2HN^3O^{12}$	151	100,00			

Zersetzungen. Nicht unzersetzt destillirbar, indem schon bei 100° unter lebhafter Gasentwicklung Zersetzung eintritt. Bei raschem *Erhitzen* explodirt es. Sehr brennbar und leicht entzündlich. — Bei Einwirkung von *Brom* entsteht Bromnitroform. — Beim Erwärmen mit einem Gemisch von rauchender *Salpetersäure* und *Vitriolöl* bildet sich Quadrinitroform.

Verbindungen. Löst sich ziemlich leicht in *Wasser*, dasselbe dunkelgelb färbend. — Die *Salze* sind gelb, krystallisirbar, explodirend, bisweilen freiwillig unter Gasentwicklung sich zersetzend.

Ammoniaksalz. $C^2(NH^4)X, 2X$. Scheidet sich aus der beim Erwärmen von Trinitroacetonitril mit Wasser unter heftiger Einwirkung entstehenden dunkelgelben Flüssigkeit beim Verdunsten in gelben zwei- und eingliedrigen Prismen aus, die sich wenig in Vinäther, aber leicht in heissem Weingeist lösen und sich beim Aufbewahren zersetzen.

Die Salze von *Kali, Natron, Quecksilber, Silber* und *Zink* wurden dargestellt, aber nicht beschrieben. SCHISCHKOFF.

Nitrokern C^2X^2.

* Quadrinitroform. $C^2N^4O^{16} = C^2X^2, 2X$. (IV. 287).

SCHISCHKOFF (1861). *Ann. Pharm.* 119, 248; *J. pr. Chem.* 84, 239; *Chem. Centr.* 1861, 753; *Bull. Soc. Chim.* 1861, 82.

Man leitet durch ein auf 100° erwärmtes Gemisch von Nitroform, rauchender Salpetersäure und Vitriolöl einen anhaltenden Luftstrom. Die überdestillirende Flüssigkeit scheidet auf Wasserzusatz ein Oel aus, welches mit Wasser gewaschen wird.

Farblose, bei +13° krystallinisch erstarrende, bei 126° unzersetzt siedende Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Weingeist und Vinäther löst. Sie explodirt bei raschem Erhitzen nicht und lässt sich nicht entzünden. SCHISCHKOFF.

* *Bromnitrokern* C^2BrX.

* Bromnitroform. $C^2BrN^6O^{12} = C^2BrX, 2X$. (IV. 287.)

SCHISCHKOFF (1861). *Ann. Pharm.* 119, 247; *J. pr. Chem.* 84, 239; *Chem. Centr.* 1861, 753; *Chim. pure* 4, 135.

Man setzt ein Gemisch von Nitroform und Brom einige Tage dem Sonnenlichte aus und wäscht nach eingetretener Entfärbung mit Wasser, oder man behandelt Nitroformquecksilber mit Brom.

Farblose Flüssigkeit, welche unter 12° fest und krystallinisch wird und bei 140° sich zersetzt. Mit Wasser oder in einem Luftstrom kann sie unzersetzt destillirt werden. SCHISCHKOFF.

* *Chlornitrokern* C^2ClX.

Chlorpikrin. $C^2NCl^3O^4 = C^2ClX, Cl^2$. (IV. 287).

Vergl. V. 683.

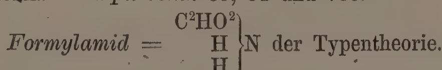
Bildung. 3. Bei der Behandlung von Kochsalz mit Weingeist und starker Salpetersäure oder bei der Destillation eines Gemenges von Kochsalz und Salpeter mit Holzgeist und Schwefelsäure. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 111, 200 und 106, 144). — 4. Bei der Destillation von flüssigem oder festem Chloral mit concentrirter Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Vitriolöl. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 106, 144). — 5. Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorkalk auf fulminursaures Natron. SCHISCHKOFF (*N. Ann. Chim. Phys.* 49, 310).

Zersetzungen. 5. Bei Behandlung mit *Eisenfeile und Essigsäure* oder mit *Eisenvitriol und wässrigem Kali* entsteht Methylamin. $C^2NCl^3O^4 + 12H = C^2H^5N + 3HCl + 4HO$. — 6. Beim Versetzen einer weingeistigen Lösung von Chlorpikrin mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak oder beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Chlorpikrin in weingeistigem Kali entstehen Salze einer nicht näher untersuchten schwefel- und chlorhaltigen Säure. GEISSE (*Ann. Pharm.* 109, 282).

* *Amidkern* C^2AdH.

* Formamid. $C^2NH^3O^2 = C^2AdH, O^2$. (IV. 287.)

A. W. HOFMANN (1863). *Compt. rend.* 56, 328; *N. Chem. Soc. J.* 1, 72; *J. pr. Chem.* 91, 61; *Chem. Centr.* 1863, 523.
M. BEHREND. *Ann. Pharm.* 128, 335; *N. J. Pharm.* 45, 560.
M. LORIN. *Compt. rend.* 59, 51 und 788.



Formylamid = $\left.\begin{matrix} C^2HO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 1. Man sättigt trocknen Ameisenvinester mit Ammoniakgas, erhitzt 2 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und trennt das gebildete Formamid durch fractionirte Destillation. HOFMANN. — 2. Man erhitzt ein trocknes Gemenge von 2 Th. ameisensaurem Ammoniak und 1 Th. Harnstoff im Oelbade auf 140° bis zum Aufhören der nach dem Schmelzen eintretenden Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak. Das zurückbleibende Oel ist Formamid. Es wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. $2C^2H(NH^4)O^4 + C^2N^2H^4O^2 = C^2NH^3O^2 + 2NH^4O, CO^2$. BEHREND. — 3. Auch bei der Destillation von reinem ameisensaurem Ammoniak bildet sich Formamid. Es befindet sich unter dem zwischen 160—200° Uebergehenden. — Es entsteht ferner beim Destilliren eines Gemenges von Salmiak und ameisensaurem Natron oder ameisensaurem Kalk und findet sich auch unter den Producten der trocknen Destillation von oxalsaurem Ammoniak. LORIN.

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges Oel. Siedet bei 192° bis 195° unter theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak, ist aber im leeren Raum bei 140—150° unverändert destillirbar. HOFMANN. BEHREND.

			HOFMANN	BEHREND
2 C	12	26,66	27,27	26,43
N	14	31,12	—	31,87
3 H	3	6,61	6,71	6,89
2 O	16	35,56	—	—
$C^2NH^3O^2$	45	100,00		

Zersetzungen. Erhitzt man unter gewöhnlichem Luftdruck, so beginnt es bei 190° zu sieden, unter Zersetzung in Kohlenoxyd, Ammoniak und Blausäure. LORIN. — *Säuren* und *Alkalien* zerlegen zu Kohlensäure und Ammoniak. Beim Erhitzen mit wasserfreier *Phosphorsäure* entsteht Blausäure. HOFMANN. — *Natrium* zersetzt das Formamid unter Explosion und Feuererscheinung. Zinknatrium entwickelt

in der Kälte damit nur Ammoniak, beim Erhitzen tritt aber der Geruch nach Methylamin auf, und im Rückstande sind Cyanverbindungen. — Mit *Weingeist* und *Salzsäure* verwandelt es sich in Ameisenvinester und Salmiak. BEHREND.

Verbindungen. Mischt sich mit *Wasser* und *Weingeist* in allen Verhältnissen, auch mit weingeisthaltigem, aber nicht mit reinem *Aether*. BEHREND.

* Aethylformamid. $C^6NH^7O^2 = C^2Ad(C^4H^5), O^2 = (C^4H^5)(C^2HO^2)HN$. (IV. 287).

A. WURTZ (1853). *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 55.

Bildung und Darstellung. Durch Behandeln von Chlorvinester mit reiner Ameisensäure. Die beiden Flüssigkeiten werden unter anfänglicher Abkühlung vermischt. Später erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, öffnet dann das vorher erkältete Rohr mit Vorsicht, destillirt den Inhalt und sammelt das bei 198—200° Uebergehende.

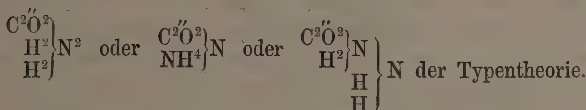
Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 0,967 spec. Gew. bei 2°. Siedet bei 199°. Riecht süsslich.

			WURTZ
6 C	36	49,31	49,55
N	14	19,17	—
7 H	7	9,45	9,80
2 O	16	22,07	—
$C^6NH^7O^2$	73	100,00	

Kalilösung zersetzt beim Kochen zu Ameisensäure und Aethylamin. — Löst sich in *Wasser* und *Weingeist* in allen Verhältnissen. WURTZ.

Amidkern C^2Ad^2.

Harnstoff. $C^2N^2H^4O^2 = C^2Ad^2, O^2$. (IV. 287.)



Vorkommen. Man vergl. VIII. 721.

Bildung. 5. Bei der Zersetzung von knallsaurem Kupferoxyd-Ammoniak mit Hydrothion. $C^4N^2Cu(NH^4)O^4 + 3HS = CuS + C^2N^2H^4O^2 + C^2NHS^2 + 2HO$. LIEBIG. GLADSTONE (*Ann. Pharm.* 66, 1). — 6. Erhitzt man Kohlenvinester mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, so wird bei 100° Uräthan, bei 180° aber Harnstoff gebildet. NATANSON (*Ann. Pharm.* 98, 287). — 7. Beim Zusammentreffen von Phosgengas und Ammoniak entsteht bei möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit neben Salmiak etwas Harnstoff. NATANSON (*Ann. Pharm.* 98, 287. Man vergl. I. 902). — 8. Versetzt man eine vinätherische Lösung von Cyanamid mit wenig Salpetersäure, so entsteht salpetersaurer Harnstoff. CLOËZ nnd CANIZZARO (*Compt. rend.* 32, 62). — 9. Beim Behandeln von

Guanin mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird ausser salzsaurem Guanidin, Xanthin, Paraban- und Oxalursäure auch Harnstoff gebildet. A. STRECKER (*Ann. Pharm.* 118, 151). — 10. Erwärmt man Albumin mit wässrigem übermangansaurem Kali nicht über 40° und fügt dann und wann verdünnte Schwefelsäure, jedoch nicht bis zur sauren Reaction hinzu, so wird Harnstoff gebildet, BÉCHAMP (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 348 und 57, 291), was aber STÄDELER (*J. pr. Chem.* 72, 251) nicht bestätigt findet.

Darstellung. Zu 2. Man entfärbt den Harn vor der weiteren Behandlung durch salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak. DE LUNA (*Bull. Soc. Chim.*, 10. Août 1860).

Zu 5. Man bereitet durch Schmelzen von 8 Th. Blutlaugensalz, 3 Th. kohlensaurem Kali und 15 Th. Menninge cyansaures Kali, versetzt den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug mit 8 Th. schwefelsaurem Ammoniak und verfährt nach „5“ (IV. 291). CLEMM (*Ann. Pharm.* 66, 382).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,30. BÖDEKER. Ueber Krystallform sehe man SCHABUS (*Liebig-Kopp*, 1854, 677).

Zersetzungen. Zu 1. Bei anhaltendem *Erhitzen* auf 150—170° entweichen Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und Wasser, und der Rückstand enthält Cyanursäure und Biuret. WIEDEMANN (*Pogg.* 74, 67). — 1a. Bei der *Elektrolyse* einer wässrigen Harnstofflösung treten an der Anode Sauerstoff, Kohlensäure und Salpetersäure, an der Kathode ausser Wasserstoff und Stickstoff wahrscheinlich Methylamin auf. A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 57, 443). — 2a. Erwärmt man gleiche Atome Harnstoff und wasserfreie *Phosphorsäure* auf 40°. so steigt die Temperatur von selbst auf 140°, und es entstehen Cyansäure, Cyanursäure, Cyamelid, Ammelid, Ammoniak, Wasser und andere nicht näher erkannte Körper. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 107, 219). — 2b. Eine weingeistige Lösung von *Schwefelkohlenstoff* zersetzt sich mit Harnstoff beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in Kohlensäure und Schwefelcyanammonium. $C^2N^2H^4O^2 + CS^2 = CO^2 + NH^4,C^2NS^2$. FLEURY (*Compt. rend.* 54, 519). — Zu 3. Trocknes *Chlor* zerlegt geschmolzenen Harnstoff unter Bildung von Cyanursäure, Salmiak, Salzsäure und Stickstoff. WURTZ (*Compt. rend.* 24, 436). — 3a. Beim Behandeln von Harnstoff mit wässriger *chloriger Säure* entweichen Kohlensäure und Stickoxydul, und es hinterbleibt beim Verdunsten der Flüssigkeit eine krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist flache, sehr hygroskopische, bei 165° unter Ammoniakentwicklung siedende Säulen und Tafeln von der Zusammensetzung $C^2N^3H^8ClO^2$ bildet. Sie halten 11,07 Proc. C, 37,96 N, 7,34 H und 29,85 Cl (Rechn. 10,60 C, 37,03 N, 7,04 H und 31,25 Cl). SCHIEL (*Ann. Pharm.* 112, 73). Dieser Körper ist wohl nichts anders als die von DESSAIGNES erhaltene Verbindung $C^2N^2H^4O^2,NH^4Cl$ (siehe unten). Dass SCHIEL sie nicht durch Verdunsten einer gemischten Lösung von gleichen Atomen Harnstoff und Salmiak erhalten konnte, wird durch die Angabe von DESSAIGNES, wornach der Harnstoff im Ueberschuss vorhanden sein muss, hinreichend erklärt. HUS. — Zu 4.

Bei Einwirkung von *salpetrige Säure* haltender Salpetersäure auf Harnstoff wird neben Kohlensäure, Stickstoff und Wasser auch salpetersaures Ammoniak gebildet. $C^2H^4N^2O^2 + NO^3 + NO^5, HO = 2CO^2 + 2N + NH^4O, NO^5 + HO$. LUDWIG und KROMAYER (*N. Br. Arch.* 100, 1). — Zu 6. Mit trocknem *Salzsäuregas* zerlegt sich der Harnstoff bei 145° in Cyanursäure und Salmiak. DE VRY (*Ann. Pharm.* 61, 249). — 10. *Unterchlorigsaures Natron* zersetzt den Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff. $C^2N^2H^4O^2 + 3(NaO, ClO) = 2CO^2 + 4HO + 2N + 3NaCl$. DAVY. DAVY gründet hierauf ein Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs, indem er das auftretende Stickstoffgas misst (*N. Phil. Mag.* J. 7, 385). — 11. *Uebermangansaures Kali* zersetzt Harnstoff in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht und bei 100° nur sehr langsam; in saurer Lösung, bei Anwendung von 2 Atomen Schwefelsäure auf 1 Atom übermangansaures Kali, erfolgt jedoch bei 100° rasche Zersetzung. $C^2N^2H^4O^2 + Mn^2O^7 = 2CO^2 + N + NH^3 + HO + 2MnO^2$. BÉCHAMP (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 348). — 12. Die *Chlorüre der Säuren*, z. B. Chloracetyl, $C^4ClH^3O^2$, zersetzen sich mit dem Harnstoff in Salzsäure und einen gepaarten Harnstoff. $C^2Ad^2O^2 + C^4H^3ClO^2 = C^2Ad(NH, C^4H^3O^2 + HCl$. ZININ. MOLDENHAUER (*Ann. Pharm.* 92, 403 und 94, 100). — 13. Im *menschlichen Organismus* wird der Harnstoff beim Uebergang in den Harn theilweise in Salpetersäure verwandelt. BENCE JONES (*Compt. rend.* 31, 898).

Verbindungen. Zu B. Mit *Säuren.*

Mit *Salzsäure.* Zu Bb. Eine Lösung von 2 At. Harnstoff und 1 At. Salzsäure gibt beim Verdunsten unter einer Glocke über Aetzkalk lange zerfliessliche Blätter $= 2C^2N^2H^4O^2 + HCl$. Hält 23,19 Proc. HCl (Rechn. 23,32 HCl). DESSAIGNES (*N. J. Pharm.* 25, 31).

Mit *Salpetersäure.* Zu Bc. Um salpetersauren Harnstoff zu entfärben, erhitzt man ihn mit 1/2 Th. Wasser und 1/10 Th. roher Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes chlorsaures Kali bis zur Entfärbung ein. ROUSSIN (*Bull. Soc. Chim.* 15 avril 1859). — Er krystallisirt zwei- und zweigliedrig. MARIGNAC (Näheres: *Liebig-Kopp* 1855, 729).

Mit *organischen Säuren.* HLASIWETZ erhielt Verbindungen des Harnstoffs mit Bernstein-, Strychnin-, Tarter-, Citronen-, Mekon-, Paraban-, Phloretin- und Gallussäure, sowie mit Alloxantin (s. diese Säuren), jedoch weder mit Kork-, Pimelin-, Benzoë-, Zimmt-, Hippur-, Pikrin-, Catechu-, Cetrar-, Pyrogallus-, Eichengerb- und Chinovagerbsäure, noch mit Phenol und Alloxan. (*Wien. Acad. Ber.* 20, 207). DESSAIGNES stellte Verbindungen mit Benzoë- und Aepfelsäure dar (*N. J. Pharm.* 32, 37).

Zu C. Mit *Chlormetallen* und *Sauerstoffsalzen.*

Mit *Salmiak.* α. — $C^2N^2H^4O^2 + NH^4Cl$. Krystallisirt aus zur Syrupconsistenz abgedampften Harn in braunen krystallinischen Blättern und wird noch leichter beim Verdunsten eines stark mit Salzsäure angesäuerten Harns erhalten. Ebenso krystallisirt sie aus einer Auflösung von 2 At. Harnstoff und 1 At. Salmiak. Da reines Wasser zersetzend einwirkt, so kann sie nur bei Gegenwart von überschüssigem Harnstoff umkrystallisirt werden. Erhitzt man sie mit wenig Wasser, so scheidet sich Salmiak als krystallinisches Pulver aus.

Die mehrmals umkrystallisirte Verbindung bildet bald ½ Millim. dicke quadratische Tafeln, bald dem Harnstoff ähnliche Nadeln. Die Tafeln halten 31,70 Proc. HCl, 49,76 $C^2N^2H^4O^2$ und 14,53 NH^3, die Nadeln 31,64 HCl, 50,60 $C^2N^2H^4O^2$ und 15,18 NH^3 (Rechn. 32,16 HCl, 52,86 $C^2N^2H^4O^2$ und 14,98 NH^3. Dessaignes (*N. J. Pharm.* 32, 37).

β. — $2(C^2N^2H^4O^2 + NH^4Cl) + C^2N^2H^4O^2, HCl$. Löst man Harnstoff in wässrigem unterchlorigsaurem Kalk oder Natron auf, oder leitet man Chlor in eine mit Natron versetzte Harnlösung, bis kein Stickstoff mehr entbunden wird, zerstört alsdann den Ueberschuss des Bleichsalzes durch etwas Ammoniak und bringt zur Trockne, so zieht ein Gemisch von Weingeist und Vinäther diese Verbindung aus. Grosse Krystallblätter, die sich sehr leicht lösen, unter Zersetzung schmelzen und dabei ein aus Salmiak und Harnstoff bestehendes Sublimat geben. Kali entwickelt damit Ammoniak, und Salpetersäure fällt aus der Lösung salpetersauren Harnstoff. Hält 11,12 Proc. C, 6,49 H, 32,92 Cl und 11,12 NH^4 (Rechn. 10,46 C, 7,18 H, 32,89 Cl und 11,14 NH^4). Wöhler und Beckmann (*Ann. Pharm.* 91, 367).

Mit *Chlorzink*. Man überlässt eine bis zur Syrupsdicke eingeengte gemischte weingeistige Lösung von Harnstoff und Chlorzink der weiteren Verdunstung über Schwefelsäure. Es bilden sich glashelle, harte Krystalldrusen, die beim Umkrystallisiren aus wasserfreiem Weingeist ziemlich regelmässig gebildete Krystalle liefern. Sehr zerfliesslich, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Neubauer und Kerner (*Ann. Pharm.* 101, 339).

			Neubauer und Kerner
$C^2N^2H^4O^2$	60,0	46,8	46,7
Cl	35,5	27,7	27,6
Zn	32,5	25,5	25,3
$C^2N^2H^4O^2 + ZnCl$	128	100,0	99,6

Mit *Chlorkadmium*. Scheidet sich beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Harnstoff und Chlorkadmium sogleich als weisses, krystallinisches Pulver aus. Aus wässriger Lösung werden beim Verdunsten über Schwefelsäure ziemlich grosse Nadeldrusen erhalten. Sehr löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Neubauer und Kerner.

			Neubauer und Kerner
$C^2N^2H^4O^2$	60,0	24,7	24,4
2 Cl	70,9	29,3	29,4
2 Cd	111,5	46,0	46,2
$C^2N^2H^4O^2 + 2\,CdCl$	242,4	100,0	100,0

Mit *Chlorkupfer*. Eine mit Salzsäure schwach angesäuerte gemischte syrupdicke Lösung von Harnstoff und Chlorkupfer setzt nur schwierig beim Verdunsten über Schwefelsäure blaue Krystallkrusten, meistens ein hellblaues Pulver ab. Wasser zersetzt unter Bildung einer blauen Lösung und eines weisslichen, nicht löslichen Pulvers. Neubauer und Kerner.

			Neubauer und Kerner
$C^2N^2H^4O^2$	60,00	47,2	47,2
Cl	35,50	27,9	27,9
Cu	31,68	24,9	24,8
$C^2N^2H^4O^2 + CuCl$	127,18	100,0	99,9

Mit *salpetersaurem Quecksilberoxyd.* *α.* — $C^2N^2H^4O^2 + (2HgO), NO^5$. Versetzt man eine mit etwas Salpetersäure angesäuerte, mässig verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Harnstoff bis zur bleibenden schwachen Trübung, so setzen sich nach einiger Zeit feste, harte, krystallinische, aus rechtwinkligen, durchsichtigen kleinen Tafeln bestehende Krusten ab. Diese werden beim Erhitzen unter Zersetzung gelb und geben nun mit Kali in salpetersaurer Lösung eine gelbe Fällung, während dasselbe in der salpetersauren Lösung der ursprünglichen Verbindung einen weissen Niederschlag erzeugt. Kochendes Wasser verwandelt sie in die Verbindung „γ". Wässrige Blausäure löst leicht. LIEBIG. (*Ann. Pharm.* 85, 294).

			LIEBIG
$C^2N^2H^4O^2$	60	18,18	18,9
NO^5	54	16,37	16,1
2 HgO	216	65,45	65,6
$C^2N^2H^4O^2 + (2HgO), NO^5$	330	100,00	100,6

β. — $C^2N^2H^4O^2 + (3HgO), NO^5$. Fügt man zu einer Harnstofflösung eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bis zur Beendigung der Fällung und überlässt nun an einem 40—50° warmen Orte einige Zeit der Ruhe, so verwandelt sich der anfangs amorphe Niederschlag in sechsseitige, durchsichtige Krystallblättchen, die aber nicht völlig frei von den Verbindungen „α" und „γ" erhalten werden können. Verhalten wie bei „α". LIEBIG.

γ. — $C^2N^2H^4O^2 + (4HgO), NO^5$. Beim Vermischen sehr verdünnter und warmer Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ein schwerer, weisser, aus sehr kleinen, zu runden Körnern gruppirten Nadeln bestehender Niederschlag, der zu einem sandigen Pulver austrocknet. Verhalten wie bei „α". LIEBIG.

			LIEBIG
$C^2N^2H^4O^2$	60	10,98	10,95
NO^5	54	9,90	9,55
4 HgO	432	79,12	79,14
$C^2N^2H^4O^2 + (4HgO), NO^5$	546	100,00	99,64

Auf der Bildung dieser Verbindung beruht LIEBIG's allgemein angewandte Bestimmung der Harnstoffmenge im Harn. (*Ann. Pharm.* 85. 312).

Zu D. Mit *Metalloxyden.*

a. Mit *Quecksilberoxyd.* *α.* — $C^2N^2H^4O^2 + 2HgO$. Trägt man in eine erwärmte Harnstofflösung mit Wasser angeschlämmtes Quecksilberoxyd ein, so wird dieses anfangs gelöst, später aber darin allmälig in ein weisses oder gelblich weisses Pulver verwandelt. Aus dem Filtrat scheiden sich nach 24 Stunden dünne, weisse Krusten ab. Das nach dem Trocknen schwach gelbe Pulver gibt beim Erhitzen Ammoniak aus, es sublimirt Quecksilber und es hinterbleibt gelbes Mellon. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 85, 289). DESSAIGNES. (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143).

			Liebig	Dessaignes	
			Pulver	Pulver	Krusten Mittel
$C^2N^2H^4O^2$	60	21,74	21,45	24,58	23,43
2HgO	216	78,26	81,09	81,50	80,73
$C^2N^2H^4O^2 + 2HgO$	276	100,00	102,54	106,08	104,16

β. — $C^2N^2H^4O^2 + 3\,HgO$. In einer alkalischen und durch zeitweise erneuerten Kalizusatz alkalisch erhaltenen Harnstofflösung entsteht auf allmäligen Zusatz von Einfach-Chlorquecksilber ein schneeweisser, galatinöser Niederschlag, der sich nach völligem Auswaschen in kochendem Wasser in ein gelbes körniges Pulver verwandelt. Dieses zerfällt beim Erhitzen mit Knistern und Funkensprühen unter Bildung von Wasser, kohlensaurem Ammoniak und Quecksilber, meistens ohne Rückstand zu hinterlassen. Es wird von Blausäure und Salzsäure gelöst und die salzsaure Lösung von Alkalien weissgelb gefällt. Liebig.

			Liebig, Mittel
$C^2N^2H^4O^2$	60	15,63	15,60
3 HgO	324	84,37	84,08
$C^2N^2H^4O^2 + 3\,HgO$	384	100,00	99,68

γ. — $C^2N^2H^4O^2 + 4\,HgO$. Entsteht beim Versetzen einer alkalischen Harnstoftlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Weisser, in kochendem Wasser zu einem sandigen Pulver zusammenfallender Niederschlag. Eigenschaften und Verhalten wie bei „*β*“. Liebig.

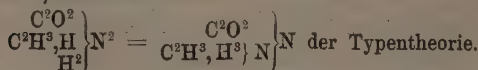
			Liebig	
$C^2N^2H^4O^2$	60	12,196	12,7	10,96
4 HgO	432	87,804	87,3	88,72
$C^2N^2H^4O^2 + 4\,HgO$	492	100,000	100,0	99,68

b. Mit *Silberoxyd*. Frisch gefälltes Silberoxyd verwandelt sich in einer 40—50° warmen Harnstofflösung innerhalb einiger Stunden in ein graues, aus mikroskpischen, fast farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen bestehendes Pulver. Dieses verglimmt bei Berührung mit einem glühenden Körper zu einem zusammenhängenden Gemenge von Silber und cyansaurem Silberoxydul. Es löst sich leicht und ohne Gasentwicklung in Salpetersäure, schwer in wässrigem Ammoniak. Liebig (*Ann. Pharm.* 85, 293).

			Liebig
$C^2N^2H^4O^2$	60	14,71	14,25
3 AgO	348	85,29	84,62
$C^2N^2H^4O^2 + 3\,AgO$	408	100,00	

* Methylharnstoff. $C^4N^2H^6O^2 = C^2Ad(NH, C^2H^3), O^2$. (IV. 300.)

Wurtz (1848). *Compt. rend.* 27, 241; *J. pr. Chem.* 45, 316; *Chem. Centr.* 1848, 808. — *Compt. rend.* 32, 414; *Ann. Pharm.* 80, 346; *J. pr. Chem.* 53, 44; *Chem. Centr.* 1851, 487. — *Chim. pure,* 1862, 199; *Chem. Centr.* 1862, 842.


$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^3,H\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^3,H^3\}\,N\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 1. Man lässt trocknes Ammoniak auf Cyanformester einwirken. $C^2H^3O, C^2NO + NH^3 = C^4N^2H^6O^2$. — 2. Cyansäure und Methylamin vereinigen sich zu Methylharnstoff. $HO, C^2NO + C^2NH^5 = C^4N^2H^6O^2$. — 3. Beim Verdampfen einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Methylamin und cyansaurem Kali bleibt ein Rückstand von schwefelsaurem Kali und Methylharnstoff, welcher letztere durch Weingeist getrennt wird.

Eigenschaften. Lange, durchsichtige Prismen, deren wässrige Lösung durch Salpetersäure und Oxalsäure gefällt wird. Halten 32,45 Proc. C, 36,5 N und 8,1 H. (Rechn. 32,43 C, 37,8 N und 8,1 H).

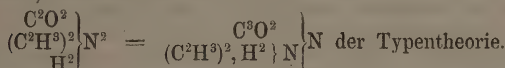
Verbindungen. Sehr leicht löslich in *Wasser* und *Weingeist.*

Mit *Salpetersäure.* $C^2Ad(NH, C^2H^3)O^2, HO, NO^5$. Schöne rhombische Prismen. Hält 17,1 Proc. C und 5,1 H. (Rechn. 17,5 C und 5,1 H).

Mit *Oxalsäure.* Körnig krystallinischer Niederschlag, der veränderliche Mengen (28,0 — 30,0 — 33,0 Proc.) Oxalsäure hält. WURTZ.

* Bimethylharnstoff. $C^6N^2H^8O^2 = C^2Ad(N, C^2H^3, C^2H^3), O^2$. (IV. 300.)

WURTZ (1848). *Compt. rend.* 27, 241; *J. pr. Chem.* 45, 316; *Chem. Centr.* 1848, 808. — *Compt. rend.* 32, 414; *Ann. Pharm.* 80, 346; *J. pr. Chem.* 53, 44; *Chem. Centr.* 1851, 487. — *Chim. pure*, 1862, 199; *Chem. Centr.* 1862, 842.



$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\(C^2H^3)^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\(C^2H^3)^2, H^2\}N\end{matrix}\right\}N$$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 1. Cyanformester zersetzt sich mit Wasser in Kohlensäure und Bimethylharnstoff. $2(C^2H^3O, C^2NO) + 2HO = 2CO^2 + C^6N^2H^8O^2$. — 2. Beim Zusammentreffen. a. von Cyanformester und Methylamin oder b. von Cyansäure und Bimethylamin entsteht Bimethylharnstoff. $C^2H^3O, C^2NO + C^2H^5N = C^6N^2H^8O^2$. $HO, C^2NO + C^4H^7N = C^6N^2H^8O^2$.

Eigenschaften. Unzersetzt sublimirbare Krystalle, die nach „1" dargestellt bei 99°,5 schmelzen und bei 273° sieden, nach „2 a" gewonnen bei 102°,5 schmelzen und bei 268—270° sieden. Halten 39,9 Proc. C und 9,4 H (Rechn. 40,9 C und 9,1 H).

Verbindungen. Leicht löslich in *Wasser* und *Weingeist.*

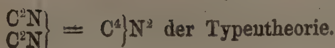
Mit *Salpetersäure.* $C^2Ad(N, C^2H^3, C^2H^3)O^2, HO, NO^5$. Zerfliessliche Krystalle. Halten 24,0 Proc. C und 6,12 Proc. H. (Rechn. 23,8 C und 5,9 H). WURTZ.

Harnstoff-Kohlen-Formester. (IV. 300.)

Der Harnstoff-Kohlenformester von RICHARDSON ist als Allophanformester zu betrachten. WÖHLER und LIEBIG. (*Ann. Pharm.* 59,291).

Stickstoffkern C^2NH.

Cyan. C^2N. (IV. 301.)



$$\left.\begin{matrix}C^2N\\C^2N\end{matrix}\right\} = C^4\}N^2$$ der Typentheorie.

Bildung. Zu 1. Ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle verwandelt sich in einem glühend heiss zugeführten Strome von Stickstoff bei der zur Reduction des Kalis erforderlichen Temperatur vollständig in Cyankalium. RIEKEN (*Ann. Pharm.* 79, 77). — Es ist gleichgültig, ob bei diesem Versuche der Stickstoff trocken oder feucht ist; indess bildet sich, wenn mit Bleioxydsilicat glasirte Röhren statt solcher von Porcellan angewandt werden, kein Cyankalium. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 326). — Beim Ueberleiten eines Gemenges von Kohlensäure und Stickstoff über erhitztes Kalium entsteht Cyankalium. DELBRÜCK (*J. pr. Chem.* 41,161). — Beim Ueberleiten von atmosphärischer Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle bildet sich sehr leicht Cyanbarium. MARGUERITE und SOURDEVAL (*Compt. rend.* 50, 1100). — Lässt man die Funken eines RUHMKORFF'schen Inductionsapparates zwischen Kohlenspitzen in Stickstoffgas überspringen, so entsteht Cyan. MORREN (*Compt. rend.* 48, 342).

Zu 2. Leitet man Stickoxyd über glühendes Kohlenoxydkalium, so wird Cyankalium gebildet. DELBRÜCK (*J. pr. Chem.* 41, 161). — Ein Gemenge von Salpeter, geschmolzenem essigsaurem Kali und Kali oder kohlensaurem Kali verpufft bei 350° unter Bildung von viel Cyankalium. Letzteres entsteht noch reichlicher beim Erhitzen eines Gemenges von Kienruss, salpetrigsaurem, essigsaurem und kohlensaurem Kali. ROUSSIN (*Compt. rend.* 47, 875).

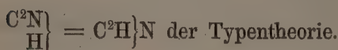
Zu 3. Bei Destillation mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure geben ausser Leim auch Casein, Albumin und Fibrin Blausäure. GUCKELBERGER (*Ann. Pharm.* 64, 39).

Zu 4. Beim Ueberleiten eines Gemenges von Ammoniak und Kohlensäure über erhitztes Kalium oder heim Schmelzen von kohlensaurem Ammoniak mit Kalium bildet sich Cyankalium. DELBRÜCK (*J. pr. Chem.* 41, 161). — Beim Verbrennen von ammoniakalischem Leuchtgas über einem Metalldrathnetz oder im Röhrenlämpchen, nicht aber im ARGAND'schen Brenner findet Cyanbildung Statt. LE VOIR (*J. pr. Chem.* 76, 445). — Leitet man über gut gereinigte, im Chlorstrome ausgeglühte Holzkohlen, die in einem Glasrohr der höchsten Temperatur des HOFMANN'schen Gasofens ausgesetzt sind, 5 Stunden trocknes Ammoniakgas, so wird nur wenig blausaures Ammoniak, neben Wasserstoffgas und Stickgas, aber keine Spur eines Kohlenwasserstoffs erhalten. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 132, 224).

Zersetzungen. Zu 1. Electrisch glühende Eisendräthe zersetzen Cyangas vollständig aber langsam (50 CC. in $^1/_2$ Stunde), rascher der Flammenbogen des RUHMKORFF'schen Apparates (30—40 CC. in 10—15 Minuten). H. BUFF und A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129).

2a. Aus einer mit *Aldehyd* versetzten *wässrigen* Lösung des Cyans setzen sich an einem kühlen Orte allmälig Krusten von Oxamid ab, dessen Bildung bei erneuerter Sättigung der Flüssigkeit mit Cyangas fortdauert, ohne dass die Wirkung des Aldehyds geschwächt wird. Nach längerem Kochen wird von Neuem Oxamid abgeschieden. Das Filtrat hält neben oxalsaurem Ammoniak noch eine in Weingeist lösliche und zwei darin unlösliche Substanzen. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 113, 246).

Blausäure. $C^2NH = HCy$. (IV. 310.)



$\left.\begin{matrix}C^2N\\H\end{matrix}\right\} = C^2H\}N$ der Typentheorie.

Darstellung. A. *Im wässrigen Zustande.* Man vergleiche: MOHR (*N. Br. Arch.* 55, 11); SANDROCK (*N. Br. Arch.* 73, 289); WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* 4, 515); H. ASCHOFF (*N. Br. Arch.* 106, 257).

B. *Im trocknen Zustande.* Zu b. 4. Da ohne erhebliche Temperatursteigerung wegen der Affinität der Blausäure zum gebildeten Einfach-Chlorquecksilber die Ausbeute höchstens $^2/_3$ der theoretischen Menge beträgt, so ist

es zweckmässig der Mischung auf 1 At. Cyanquecksilber 1 At. Salmiak hinzuzusetzen. Man erhält dann 95 Proc. der berechneten Menge. Bussy und Buignet (*N. J. Pharm.* 44, 465). — Zu b. 5. Man destillirt 10 Th. Blutlaugensalz mit 7 Th. Vitriolöl und 14 Th. Wasser und verfährt dabei im Allgemeinen nach „b. 3.“. Jedoch richtet man den etwas abzukühlenden Hals der Retorte unter einem Winkel von 45° aufwärts und schaltet zwischen Retorte und U-Röhre noch ein von 30° warmem Wasser umgebenes, etwas Clorcalcium oder Cyankalium enthaltendes Zwischengefäss ein. Wöhler (*Ann. Pharm.* 73, 218).

Prüfung der wässrigen Blausäure auf ihre Stärke. Man tröpfelt zu einer abgewogenen Menge der Blausäure, nachdem sie zuvor mit etwas Kali versetzt (grosser Ueberschuss des Kalis ist zu vermeiden) und nöthigenfalls mit Wasser verdünnt ist, aus einer Bürette Silberlösung von bekannter Stärke bis zur beginnenden bleibenden Trübung. Da letztere erst dann eintritt, wenn sämmtliche Blausäure in die leicht lösliche Verbindung KCy, AgCy übergeführt ist, so entspricht 1 Atom des verbrauchten Silbers genau 2 Atomen Blausäure. Liebig (*Ann. Pharm.* 77, 102).

Zersetzungen. Zu 2. Concentrirte oder mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzte verdünnte wässrige Blausäure wird durch den electrischen Strom zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt; auf reine verdünnte Säure ist derselbe fast ohne Einwirkung. Schlagdenhauffen (*N. J. Pharm.* 44, 100). — Zu 5. Leitet man *Chlorgas* in eine mit erkälteter, etwas Wasser enthaltender Vorlage verbundene Retorte zu kalter, verdünnter wässriger Blausäure, so erhält man in der Vorlage zwei Schichten, von denen die untere wässrige Salzsäure, die obere Chlorcyanwasserstoff ist. Wurtz (*Compt. rend.* 24, 437. — *N. J. Pharm.* 20, 14). — Zu 7. Leitet man trocknes Salzsäuregas in erkältete wasserfreie Blausäure, so erfolgt keine Einwirkung. Berthold und Boedeker (*Ann. Pharm.* 123, 63). Nach Millon dagegen vereinigt sich Salzsäuregas mit trockner Blausäure zu einer krystallinischen Verbindung (*Chem. Centr.* 1863, 300). — Zu 9. *Uebermangansaures Kali* zersetzt nicht in saurer, wohl aber in alkalischer Lösung die Blausäure uuter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak. P. de Saint-Gilles (*N. Ann. Chim. Phys.* 55. 374).

Zu 12. Die Haltbarkeit der Blausäure steht im graden Verhältniss zu ihrem Wassergehalt. Eine Säure, die nur 1/100 ihres Gewichts an trockner Blausäure enthält, erleidet beim Aufbewahren keine Veränderung mehr. Sehr kleine Mengen unorganischer oder organischer Säuren, Weingeist, Phosphor hindern oder verzögern doch die Bildung der braunen Paracyan-Verbindungen. So genügt z. B. ein kleines Stückchen weissen Phosphors, um den flüssigen klaren Zustand selbst der trocknen Säure zu erhalten. Ammoniak dagegen beschleunigt die Zersetzung, jedoch nimmt seine Wirkung mit der Verdünnung der Blausäure ab. Wahrscheinlich ist überhaupt das Auftreten des Paracyans an das Vorhandensein einer kleinen Menge Ammoniaks geknüpft. Millon (*Chem. Centr.* 1863, 300). — Die aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure bereitete Säure ist etwas haltbarer als die aus Cyanquecksilber und Salzsäure dargestellte. Bussy und Buignet (*N. J. Pharm.* 44, 465).

Verbindungen. Zu a. Beim Vermischen von Blausäure mit Wasser findet Temperaturerniedrigung und Volumverminderung Statt. Bei Anwendung von 1 At. HCy und 3 At. HO von 14° sinkt die Temperatur auf 4°,25 und die Contraction beträgt 6,23 Proc. Bussy und Buignet (*N. J. Pharm.* 44, 465).

d. *Mit Chlorboron und einigen Chlormetallen.*

Mit *Chlorboron.* — Leitet man zu erkältetem Chlorboron trocknen Blatısäuredampf, so bildet sich ein fein krystallinisches, weisses Pulver,

welches schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit zerfliesst. C. A. MARTIUS. (*Ann. Pharm.* 109, 81).

Mit *Zweifach-Chlortitan.* $HCy + TiCl^2$. — Man leitet Blausäuredampf zu Zweifach-Chlortitan und sublimirt nach dem Abdestilliren der überschüssigen Blausäure die gebildete gelbe, pulvrige Masse durch vorsichtiges Erhitzen. Klare, glänzende, citrongelbe, rhombische Pyramiden, die bei rascher Sublimation sich zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen. Schon unter 100° sublimirend, an der Luft schwach rauchend, stark nach Blausäure riechend. Hält 77,86 Proc. Zweifach-Chlortitan (Rechn. 78, 67 Proc). Wird an der Luft rasch weiss und zerfliesst zu einer klaren, dicken Lösung. Der Dampf zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Glasrohr unter Bildung von Stickstofftitan. *Chlor* ist ohne Einwirkung. Wenig *Wasser* entwickelt damit unter Erhitzung Blausäure, während mehr Wasser eine klare Lösung gibt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 73, 226).

Mit *Fünffach-Chlorantimon.* $3 HCy + SbCl^5$. — Entsteht beim Zusammentreffen von Blausäuredampf mit auf 30° erwärmtem Fünffach-Chlorantimon. Deutliche, klare, nicht unzersetzt flüchtige Prismen, die durch Wasser unter Abscheidung von Antimonsäure zerlegt werden und sich mit Ammoniak zu einer braunrothen, pulvrigen Masse vereinigen. Halten 22,26 Proc. HCy und 77,74 $SbCl^5$ (Rechn. 20,93 HCy und 79,07 $SbCl^5$). L. KLEIN (*Ann. Pharm.* 74, 85).

Mit *Zweifach-Chlorzinn.* — Zweifach-Chlorzinn vereinigt sich mit trockner Blausäure ohne Erwärmung zu einem festen krystallinischen Körper, der in farblosen, stark Licht brechenden Krystallen erhalten wird, wenn man ersteres in einem Glasrohre ausgebreitet dem Blausäuredampfe darbietet. Verdunstet in trockner Luft rasch, wird durch Wasser zersetzt, verbindet sich aber mit Ammoniak zu einer weissen, sublimirbaren Masse. KLEIN.

Mit *Anderthalb-Chloreisen.* $2 HCy + Fe^2Cl^3$. — Entsteht unter Zischen beim Zusammentreffen von sublimirtem Anderthalb-Chloreisen mit trockner Blausäure als braunrothe Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt. Zerfliesst an der Luft, schmilzt bei 100° und gibt bei stärkerem Erhitzen eisenhaltigen Salmiak, Blausäure und Einfach-Chloreisen. Hält 25,77 Proc. HCy und 74,23 Fe^2Cl^3 (Rechn. 24,96 HCy und 75,04 Fe^2Cl^3). Vereinigt sich mit Ammoniak zu einem grünschwarzen, sich mit Wasser unter Abscheidung von Berlinerblau zersetzenden Pulver. KLEIN.

Cyanmetalle und blausaure Salze. (IV. 328.)

Cyankalium. $KCy = C^2NK$. — *Darstellung.* Vergl. FORDOS und GÉLIS (*N. J. Pharm.* 32, 106) und WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* 7, 191).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,52. BOEDEKER.

Zersetzungen. Der electrische Strom zersetzt wässriges Cyankalium zu Kohlensäure, Ammoniak und kaustischem Kali. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 44, 100). — Beim Zusammenschmelzen mit entwässertem unterschwefligsaurem Natron entsteht Schwefelcyannatrium. $2 KCy + 4 (NaO, S^2O^2) = 2 NaCyS^2 +$

$2(KO,SO^3) + NaO,SO^3 + NaS$. A. FRŒHDE (*Pogg.* 119, 317). — Die beim Eintragen von *Jod* in wässriges Cyankalium sich ausscheidenden Krystalle sind eine lose Verbindung von Jodcyan mit Jodkalium (vergl. IV. 233)). LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 60, 220). — *Chlor* und *Brom* erhitzen sich mit wässrigem Cyankalium unter Bildung ammoniakalischer Dämpfe und Ausscheidung einer schwarzen, dem Paracyan ähnlichen Substanz. Wird die Cyankalium-Lösung aber während der Einwirkung mit Eis erkältet, so entstehen bei nur schwacher Bräunung Chlorcyan resp. Bromcyan. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 480).

Cyan-Baryum. BaCy. — Bildet sich leicht beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle. MARGUERITE und SOURDEVAL (*Compt. rend.* 50, 1100). — Reines Cyan-Baryum scheidet sich, wenn man den beim Glühen von Cyaneisenbaryumkalium unter Ausschluss der Luft bleibenden Rückstand mit Wasser auslaugt und den grösseren Theil der Flüssigkeit abdestillirt, beim Erkalten aus. Kleine, wasserhelle, säulenförmige Krystalle, die sich an der Luft rasch mit kohlensaurem Baryt bedecken und sich in Wasser ziemlich schwer, leichter bei Gegenwart von Cyankalium lösen. O. SCHULZ *Gött. Dissert.* 1856, 6; *J. pr. Chem.* 68, 257). — Bei 300° verliert es im Wasserdampfstrome seinen Stickstoff vollständig als Ammoniak. MARGUERITE und SOURDEVAL.

* *Cyan-Strontium.* SrCy. — Wird ganz wie Cyanbaryum aus Cyaneisenstrontiumkalium (durch Kochen von Berlinerblau mit Strontianwasser zu erhalten) dargestellt. Kleine, dem Cyanbarium völlig ähnliche Krystalle. O. SCHULZ.

Cyan-Calcium. — Darstellung wie beim Cyanbayrum. Krystallisirt in Würfeln. O. SCHULZ.

Cyan-Magnium. — Aus Cyaneisenmagniumkalium nach Art des Cyanbaryums zu erhalten. Kleine, dem Cyancalcium gleichende Krystalle; an der Luft beständiger, als die drei vorhergenden Verbindungen. O. SCHULZ.

Cyan-Stickstofftitan. $TiCy + 3Ti^3N$. — Man vergl. II. 431. Erhitzt man ein Gemenge von Titansäure (51 Th.) und Kohle (9 Th.) im Kohlenschiffchen in einem aus dichter Kohle verfertigten, äusserlich geschützten Rohr im Stickstoffstrome, so entsteht Cyan-Stickstofftitan, und zwar bei Platinschmelzhitze als krystallinische, metallglänzende, theils kupferfarbene, theils messinggelbe Masse, die sich in noch höherer Temperatur, bei Rhodiumschmelzhitze, unter Volumverminderung mit treppenförmig gehäuften, kleinen Octaëdern bedeckt. WÖHLER und SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Pharm.* 103, 230). — In octaëdrischer Form wurde es auch als Hohofenpruduct zu Horzowitz in Böhmen angetroffen. (*Dingl. pol. J.* 40, 316).

Cyan-Kadmium. CdCy. — In möglichst neutraler, nicht zu verdünnter Lösung erzeugt wässriges Cyankalium sofort eine weisse voluminöse Fällung von Cyankadmium. Stark verdünnte oder nur eine kleine Menge freier Säure enthaltende Lösungen der Kadmiumsalze werden nicht gefällt. (Man vergl. IV. 340). Die trockne pulvrige Verbindung hält 68,1 Proc. Cd (Rechn. 67,87 Proc. Cd). Sie schwärzt sich beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von Kadmiumoxyd und gibt im Röhrchen einen Spiegel von Kadmiummetall. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 46).

* *Bleioxyd-Cyanblei.* PbCy + 2PbO. — Blausäure erzeugt auf Ammoniakzusatz in Bleiessig einen gelblich-weissen Niederschlag, der

bei Luftabschluss ausgewaschen und sorgfältig getrocknet wird. KUGLER (*Ann. Pharm.* 66, 63; man vergl. *Liebig-Kopp* 1847—1848, 477). ERLENMEYER (*J. pr. Chem.* 48, 356).

			ERLENMEYER
2 C	12	3,39	3,34
N	14	3,96	3,90
2 O	16	4,53	—
3 Pb	312	88,12	88,10
PbCy + 2 PbO	354	100,00	

* *Cyan-Thallium.* Wird als krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd allmälig mit einer concentrirten Schwefelcyankaliumlösung versetzt, oder indem man Thalliumoxyd mit Blausäure sättigt. Es löst sich in Wasser, Weingeist und in überschüssigem Cyankalium. KUHLMANN (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 434).

Eisenblausäure. 2 HCy,FeCy. — *Darstellung.* Zu 2. Wässrige Eisenblausäure zerfällt beim Kochen in Blausäure und Einfach-Cyaneisen. H. ASCHOFF (*N. Br. Arch.* 106, 257). Der entstehende Niederschlag ist vermuthlich nicht Einfach-Cyaneisen, sondern Zweifach-Cyaneisenwasserstoff. Etwa so: 2 (2HCy, FeCy) = Fe^2HCy^3 + 3 HCy. REIMANN und CARIUS (*Ann. Pharm.* 113, 39). — Zu 5 b. Man versetzt eine kalt gesättigte Blutlaugensalzlösung allmälig mit ihrem gleichen Maass eisenfreier Salzsäure, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Salzsäure aus und krystallisirt ihn nach dem Trocknen auf einem Ziegelstein durch Auflösen in Weingeist und Ueberschichten mit Vinäther. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 87, 127).

Zersetzungen. Zu 3. Der aus weingeistiger Eisenblausäure unter *Sauerstoff*-Aufnahme sich ausscheidende Niederschlag ist Berlinerblau. REIMANN und CARIUS (*Ann. Pharm.* 113, 39). — 5. Beim Kochen von Eisenblausäure mit schwefelsauren Alkalien oder alkalischen Erden entstehen krystallinische, grünlich-weisse Niederschläge von der Formel Fe^2MCy^3. Z. B. 2 (2 HCy, FeCy) + 2 KO, SO^3 = Fe^2KCy^3 + 3 HCy + KO, HO, 2 SO^3. H. ASCHOFF (*N. Br. Arch.* 106, 257). — 6. Leitet man Salzsäuregas in erkältete weingeistige Eisenblausäure, so scheiden sich farblose Krystalle = $Fe(C^4H^5)^2Cy^3$ + C^4H^5Cl + 6 HO aus. H. L. BUFF (*Ann. Pharm.* 91, 253).

Einfach-Cyaneisen. — Der beim Vermischen von wässrigem Cyankalium mit einem oxydfreien Eisenoxydulsalz entstehende Niederschlag ist eine Verbindung von Einfach-Cyaneisen mit Cyankalium in wechselndem Verhältniss. Ein untersuchter Niederschlag hielt 85,21 Proc. FeCy und 14,79 KCy. Wäscht man ihn in einer Wasserstoffatmosphäre mit kaltem Wasser völlig aus und bringt ihn dann an die Luft, so wird er rasch blau unter Bildung von Berlinerblau B. — 9 FeCy + 3 O = Fe^2O^3 + 3 FeCy, 2 Fe^2Cy^3. Kali löst bei Luftabschluss unter Abscheidung von Eisenoxydulhydrat zu Einfach-Cyaneisenkalium. FRESENIUS (*Ann. Pharm.* 106, 210).

Berlinerblau B. Fe^7Cy^9 + x HO = 3 FeCy, 2 Fe^2Cy^3 + x HO. — Das durch Oxydation aus weingeistiger Eisenblausäure ausgeschiedene und bei 100° getrocknete Berlinerblau hält 20,29 Proc. C, 23,20 N, 36,13 Fe und 20,46 HO, ist demnach Fe^7Cy^9 + 12 HO (Rechn. 20,07 C, 23,42 N, 36,43 Fe und 20,07 HO). Es verliert jedoch bei 125° noch 4,25 Proc. HO, das aber beim Liegen an der Luft rasch in grösserer Menge wieder aufgenommen wird. Bei

150° beginnt eine geringe Zersetzung. REIMANN und CARIUS (*Ann. Pharm.* 113, 41). — Berlinerblau entfärbt sich bei Luftausschluss im *Lichte* unter Freiwerden von Cyan oder Blausäure, erhält aber in trocknem Sauerstoff unter Bildung von Eisenoxyd seine Farbe wieder. CHEVREUL (*Compt. rend.* 29, 294). — Eine Lösung von Berlinerblau in wässriger Oxalsäure entwickelt bei Einwirkung eines durch 15 Elemente erzeugten elektrischen Stromes erst viel Gas (H, O, CO^2) und zerfällt dann langsam zu Eisenoxyd und Blausäure. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 44, 100).

Anderthalb-Cyaneisenblausäure. $3\,HCy,Fe^2Cy^3$.—5. Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von Anderthalb-Cyaneisenkalium nach und nach mit der zwei- und dreifachen Menge rauchender Salzsäure. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Nadeln werden auf einem Ziegelstein oder einer Gypsplatte und zuletzt unter einem Exsiccator über Aetzkalk getrocknet. — Lange, feine, spröde, braungrüne, glänzende, polygonale Nadeln, die sich an der Luft unter Entwicklung von Blausäure bläulich färben. Noch rascher erfolgt die Zersetzung in wässrigen Lösungen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Vinäther. SCHAFARIK (*Wien. Acad. Ber.* 47, 262).

Einfach-Cyaneisenkalium. K^2FeCy^3. — *Bildung.* Aus Anderthalb-Cyaneisenkalium bei Behandlung mit Jodkalium, MOHR (*Ann. Pharm.* 105, 60), mit unterschwefligsaurem Natron, DIEHL (*J. pr. Chem.* 79, 430) und anderen reducirend wirkenden Substanzen. (Vergl. IV. 379 u. 380.)

Darstellung. Man vergl. REIMANN (*J. pr. Chem.* 60, 262); BRAMWELL (*Dingl. J.* 135, 453); HABICH (*Dingl. J.* 140, 371); BRUNNQUELL (*Dingl. J.* 140, 374 und 452); NOELLNER (*Ann. Pharm.* 108, 8 und 115, 238); KARMRODT (*Dingl. J.* 146, 294); R. HOFFMANN (*Dingl. J.* 151, 63); LUCAS und JOHNSON (*Dingl. J.* 156, 212).

Zersetzungen. 1a. Wässriges Cyaneisenkalium verwandelt sich bei Einwirkung des *elektrischen Stromes* zuerst in Anderthalb-Cyaneisenkalium; später treten Cyan, Cyankalium und Berlinerblau auf, die endlich auch zu Blausäure, Kohlensäure, Ammoniak und Eisenoxyd zersetzt werden. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 44, 100). — Zu 6. Die beim Versetzen einer erwärmten Blutlaugensalzlösung mit *Jod* bis zum Eintritt einer grünlich-gelben Färbung sich bildenden goldgelben, seideglänzenden Blättchen sind $K^3Fe^2Cy^6,KJ$; aus der nämlichen Verbindung, nur im fein krystallinischen Zustande und durchtränkt mit dunkler Mutterlauge, besteht auch das braunrothe, salzartige Magma, welches man bei Anwendung von mehr Jod erhält. MOHR (*Ann. Pharm.* 105, 60). — Zu 10. Findet die Einwirkung unter anfänglicher Abkühlung des Gemisches Statt, so wird nur sehr wenig Stickoxyd, sondern hauptsächlich Cyan, Stickstoff und Kohlensäure entwickelt. Die Lösung enthält ausser salpetersaurem Kali, welches beim Erkalten gemengt mit etwas Oxamid zum Theil herauskrystallisirt, und einem Eisenoxydsalz *Nitroprussidwasserstoff* (s. unten). Bei Anwendung von 1 At. Salpetersäure auf 2 At. Blutlaugensalz tritt sehr wenig Kohlensäure, aber viel Oxamid (bis zu 5 Proc. vom Blutlaugensalz), bei 5 At. Salpetersäure dagegen wenig Oxamid und viel Kohlenoxyd auf. PLAYFAIR. — Auch beim Einleiten von *Stickoxydgas* in eine angesäuerte und erwärmte Lösung von Blutlaugensalz entsteht Nitroprussidwasserstoff. PLAYFAIR.

Zu 13. Bei Anwendung einer zur Bildung von zweifach-schwefelsaurem Kali genügenden oder auch etwas geringern Menge *verdünnter Schwefelsäure* findet in der Kälte völlige Zerlegung des Blutlau-

gensalzes Statt, unter Bildung von Eisenblausäure. Beim Kochen aber tritt die IV. 372 vermuthungsweise erwähnte, theilweise rückgängige Zersetzung ein, wobei KFe^2Cy^3 und Blausäure entstehen. H. Aschoff (*N. Br. Arch.* 106, 257).

Zu 15. In angesäuerter Lösung wird Blutlaugensalz durch übermangansaures Kali in Anderthalb-Cyaneisenkalium verwandelt. $10(H^2FeCy^3) + Mn^2O^7 + 2HCl = 5(H^3Fe^2Cy^6) + 2MnCl + 7HO$. De Haen gründet hierauf eine maassanalytische Bestimmungs-Methode des Blutlaugensalzes (*Ann. Pharm.* 90, 160). Man vergl. Bohlig (*Chem. Centr.* 1861, 389) und Slater (*J. pr. Chem.* 67, 319).

Verbindungen. Mit Wasser. *Krystallisirtes Blutlaugensalz.* Spec. Gew. 2,052. Buignet. — Es hat bei 16° eine Lösung, welche enthält

in 100 Theilen			
25,87 Th. $K^2FeCy^3 + 3HO$	das spec. Gew.	1,1440,	Michel und Krafft (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 471).
19,1 „ „	„ „ „	1,1211,	H. Schiff (*Ann. Pharm.* 113, 183).
12,8 „ „	„ „ „	1,0786	„
8,5 „ „	„ „ „	1,0512	„
6,4 „ „	„ „ „	1,0380	„
4,25 „ „	„ „ „	1,0243	„
2,12 „ „	„ „ „	1,0121	„

Anderthalb-Cyaneisenkalium. $K^3Fe^2Cy^6 = 3KCy,Fe^2Cy^3$. — *Darstellung.* Vergl. Rieckher (*N. J. Pharm.* 15, 1); Kolb (*N. J. Pharm.* 16, 332); Zimmermann (*Dingl. J.* 77, 211).

Eigenschaften. Ueber Krystallform vergl. Schabus und Kopp (*Liebig-Kopp* 1850, 359); Handl (*Liebig-Kopp* 1859, 276); Scacchi (*Pogg.* 109, 365); über Pleochroismus Schabus (*Liebig-Kopp* 1850, 165); Beer (*Pogg.* 82, 429). Spec. Gew. 1,8004 Schabus; 1,845 Wallace; 1,817 Buignet.

Verbindungen. Es lösen nach Wallace (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, 77)

bei einer Temp. von	100 Theile Wasser	Spec. Gew. d. Lösung
4.4	33,0 Th. $K^3Fe^2Cy^6$	1,151
10,0	36,0 „ „	1,164
15,6	40,8 „ „	1,178
37,8	58,8 „ „	1,225
100,0	77,5 „ „	1,250
104,4	82,6 „ „	1,265.

Bei 13° hat nach H. Schiff (*Ann. Pharm.* 113, 183) eine Lösung, welche enthält

in 100 Theilen		
27,5 Th. $K^3Fe^2Cy^6$	ein spec. Gew. von	1,1630
18,33 „ „	„ „ „ „	1,1026
12,20 „ „	„ „ „ „	1,0668
9,20 „ „	„ „ „ „	1,0492
6,10 „ „	„ „ „ „	1,0320
3,06 „ „	„ „ „ „	1,0158.

Das Anderthalb-Cyaneisenkalium verbindet sich mit Jodkalium zu $K^3Fe^2Cy^6$, KJ (vergl. Einfach-Cyaneisenkalium).

Zersetzungen. Zu 14 und 15. Die alkalischen *Schwefelmetalle* verwandeln das Anderthalb-Cyaneisenkalium in alkalischer Lösung in Einfach-Cyaneisenkalium. Liesching (*Chem. Soc. Qu. J.* 6, 31). *Hydriodsäure* zerlegt sich damit in stark salzsaurer Lösung in Eisenblausäure

und freies Jod. $H^3Fe^2Cy^6 + HJ = 2(H^2FeCy^3) + J$. LENSSEN (*Ann. Pharm.* 91, 240). Aehnlich wirkt eine stark salzsaure Lösung von *Einfach-Chlorzinn*. $2(K^3Fe^2Cy^6) + 2HCl + 2SnCl = 3(K^2FeCy^3) + H^2FeCy^3 + 2SnCl^2$. WALLACE (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, 77). LIESCHING, LENSSEN und WALLACE gründen auf diese Zersetzungen maassanalytische Bestimmungsmethoden des Anderthalb-Cyaneisenkaliums. — Aus wässrigem Anderthalb-Cyaneisenkalium scheidet sich beim Kochen mit überschüssigem *unterschwefligsaurem Natron* Schwefeleisen ab unter gleichzeitiger Bildung von Einfach-Cyaneisenkalium, Schwefelcyankalium und etwas Schwefelnatrium. J. LÖWE (*Dingl. J.* 144, 159). In der Kälte jedoch wird unter Ausscheidung von Schwefel nur Einfach-Cyaneisenkalium gebildet. DIEHL (*J. pr. Chem.* 79, 430). — Eine concentrirte Lösung von gleichen Atomen Anderthalb-Cyaneisenkalium und *Cyankalium* setzt, indem sie erst gelb, dann roth, endlich fast schwarz wird, besonders rasch beim Erwärmen, einen röthlich-schwarzen Niederschlag ab, welcher 38,95—42,42 Proc. C, 41,61—42,78 N und 3,2—3,4 H enthält. PLAYFAIR (*Chem. Soc. Qu. J.* 9, 128).

Prussemertepat. KFe^2Cy^3. — Beim Kochen von Eisenblausäure mit neutralem oder zweifach-schwefelsaurem Kali entsteht ein aus mikroskopisch kleinen, farblosen, durchsichtigen, quadratischen Krystallen bestehender Niederschlag, der erst in Berührung mit der Luft blau wird. Er ist KFe^2Cy^3, welches aber 5—8 Proc. Wasser und unauswaschbares schwefelsaures Kali (letzteres 0,8—1,2 Proc. betragend) enthält. Damit ist der unter ähnlichen Verhältnissen sich bildende Rückstand von der Blausäure-Destillation (vergl. oben Blausäure) identisch. Letzterer hält 42,15 Proc. Cy, 19,74 K und 31,05 Fe; die mittelst neutralem schwefelsaurem Kali ans Eisenblausäure bereitete Verbindung hält 41,87 Proc. Cy, 20,95 K und 31,51 Fe, die mit zweifach-schwefelsaurem Kali dargestellte 42,05 Proc. Cy, 20,35 K und 31,22 Fe. ASCHOFF (*N. Br. Arch.* 106, 269). — Beim Kochen von Eisenblausäure mit schwefelsaurem Natron und Ammoniak wurden entsprechende Verbindungen erhalten. Bei Behandlung mit schwefelsaurer Magnesia, mit Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium entstehen Niederschläge, in welchen das Eisen zu dem leichten Metall sich im Atomverhältniss von 5 : 1 befindet. ASCHOFF.

* *Einfach-Cyaneisenkaliumammonium.* $K^3(NH^4)Fe^2Cy^6 = 3K^2FeCy^3 + (NH^4)^2FeCy^3$. — Lässt man wässriges Ammoniak auf ein gepulvertes Gemenge von Anderthalb-Cyaneisenkalium und Krümelzucker (im Verhältniss von 20 : 1) unter öfterm Umschütteln einwirken, so geht die anfangs dunkle Färbung in 8—14 Tagen allmälig in eine rein gelbe über. Man versetzt mit Weingeist und krystallisirt aus Wasser wiederholt um. — Hellgelbe, viergliedrige Tafeln. Leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Bei 80—100° beginnt die Zersetzung uud in höherer Temperatur wird Blausäure und Cyanammonium entwickelt. Beim Erwärmen mit Kali entweicht Ammoniak. REINDEL (*J. pr. Chem.* 65, 450).

			REINDEL
$6C^2N$	156	38,85	38,77
NH^4	18	4,48	4,65
3 K	117,6	29,28	29,58
2 Fe	56	13,94	13,87
6 HO	54	13,45	13,13
$K^3(NH^4)Fe^2Cy^6 + 6Aq.$	401,6	100,00	

* *Einfach-Cyaneisennatriumkalium.* $K^3NaFe^2Cy^6 = 3K^2FeCy^3 + Na^2FeCy^3$. — Man behandelt Anderthalb-Cyaneisenkalium und

Krümelzucker mit Natron und verfährt wie beim Einfach-Cyaneisenkaliumammonium (s. oben) oder erhitzt letzteres mit Natron. — Glasglänzende, nicht verwitternde, rhombische Tafeln. Leicht löslich in kaltem und heissem Wasser. Unter 200° geht nur das Krystallwasser fort. REINDEL (*J. pr. Chem.* 65, 450).

			REINDEL
6 C^2N	156	37,54	37,75
3 K	117,6	28,29	28,18
Na	23	5,55	5,34
2 Fe	56	13,47	13,56
7 HO	63	15,15	15,14
$K^3NaFe^2Cy^6 + 7$ Aq.	415,6	100,00	

Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung tritt Chlorkalium aus und es entsteht wahrscheinlich $K^2NaFe^2Cy^6$. REINDEL.

**Anderthalb-Cyaneisennatriumkalium.* $K^3Na^3Fe^4Cy^{12} = K^3Fe^2Cy^6 + Na^3Fe^2Cy^6$. — Beim freiwilligen Verdunsten gemischter Lösungen von Anderthalb-Cyaneisenkalium und Anderthalb-Cyaneisennatrium entstehen gewöhnlich granatrothe, wasserfreie, bei gelindem Erhitzen zu einem Pulver decrepitirende Würfel, seltner schwarzbraune, sechsseitige Prismen mit 6 Atomen Krystallwasser, welche beim Umkrystallisiren in das wasserfreie Salz übergehen. LAURENT (*Liebig-Kopp* 1849, 291).

* *Anderthalb-Cyaneisenaluminium.* 3 FeCy, 2 Al^2Cy^3. — Selbst aus stark sauren Alaunerdesalz-Lösungen wird alle Alaunerde durch Einfach-Cyaneisenkalium gefällt. Der Niederschlag hält im Mittel 44,89 Proc. Al^2O^3 und 55,11 Proc. Fe^2O^3 (Rechn. 46,42 Al^2O^3 und 53,58 Fe^2O^3). TISSIER (*Compt. rend.* 45, 232).

Cyaneisenzinn. — Der durch überschüssiges Zweifach-Chlorzinn mit Blutlaugensalz entstehende Niederschlag hat eine wechselnde Zusammensetzung. Er wird durch Anderthalb-Chloreisen schön dunkelblau gefärbt. LÖWENTHAL (*J. pr. Chem.* 77, 321).

* *Einfach-Cyaneisenthallium.* — Vermischt man concentrirte Lösungen von Cyaneisenkalium und kohlensaurem Thalliumoxyd, so scheiden sich kleine, gelbe Krystalle dieser Verbindung aus. Löslich in überschüssigem Einfach-Cyaneisenkalium. KUHLMANN (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 434).

Anderthalb-Cyankobaltblausäure. 3 HCy, Co^2Cy^3. — Kobaltidcyansäure. ZWENGER. — Zur Darstellung zerlegt man am besten Anderthalb-Cyankobaltkupfer mit Hydrothion oder man dampft Anderthalb-Cyankobaltkalium mit überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist aus. Die krystallisirte Säure verliert bei 100° nur Wasser, in höherer Temperatur entweicht Blausäure. Sie wird dabei gelb und löst sich nicht mehr vollständig in Wasser. Bei 190° wird sie grün und bis 250° vollkommen blau. Diese blaue Masse färbt sich an feuchter Luft rasch röthlich oder braun. Bei noch stärkerm Erhitzen endlich entweichen kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium, die Masse entzündet sich nnd hinterlässt unter Sprühen schwarzes Kohlenkobalt. — Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser sind ohne Einwirkung. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlen-

säure und schwefliger Säure schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxyd. Setzt man aber vor beendigter Zersetzung Wasser zu, so scheidet sich blassröthliches Anderthalb-Cyankobalt aus. — Löst sich ausser in Wasser auch in Weingeist, aber nicht in Vinäther. Zwenger (*Ann. Pharm.* 62, 157).

	Bei 100° getrocknet		Zwenger, Mittel
12 C	72	31,71	31,35
6 N	84	37,05	—
4 H	4	1,76	1,97
O	8	3,52	—
2 Co	59	25,96	26,07
$3\,HCy, Co^2Cy^3 + HO$	227	100,00	

* *Anderthalb-Cyankobaltammonium.* $3\,NH^4Cy, Co^2Cy^3$. — Durch Sättigen der Säure mit Ammoniak. — Farblose, durchsichtige, geschoben-vierseitige Tafeln. Verändert sich beim Erhitzen auf 100° nicht. Bei 225° entweichen Cyanammonium und kohlensaures Ammoniak, und der blaue Rückstand wird in noch höherer Temperatur schwarz. — Löst sich sehr leicht in Wasser, auch etwas in Weingeist. Zwenger.

			Zwenger, Mittel
12 C	72	25,89	25,52
9 N	126	45,37	—
13 H	13	4,67	4,54
O	8	2,88	—
2 Co	59	21,19	21,30
$3\,NH^4Cy, Co^2Cy^3 + HO$	278	100,00	

Anderthalb-Cyankobaltkalium. $3\,KCy, Co^2Cy^3$. — Isomorph mit dem Anderthalb-Cyaneisenkalium. Handl (*Wien. Acad. Ber.* 32, 246). — Spec. Gew. 1,906. Boedeker (*Liebig-Kopp* 1860, 17).

* *Anderthalb-Cyankobaltnatrium.* $3\,NaCy, Co^2Cy^3$. — Man sättigt die Säure genau mit kohlensaurem Natron. — Lange, farblose, durchsichtige Nadeln mit 4 At. Krystallwasser, die bei 100° vollständig fortgehen. Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Zwenger.

			Zwenger
12 C	72	22,50	22,44
6 N	84	26,28	—
4 H	4	1,25	1,25
4 O	32	10,02	—
3 Na	69	21,53	—
2 Co	59	16,32	—
$3\,NaCy, Co^2Cy^3 + 4\,Aq.$	320	100,00	

* *Anderthalb-Cyankobaltbaryum.* $3\,BaCy, Co^2Cy^3$. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt. — Farblose, durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Verwittert in warmer Luft und verliert bei 100° 22,88 Proc. oder 16 At. Wasser. Das bei 100° getrocknete Salz hält noch 6 At. Wasser. Zwenger.

Bei 100° getrocknet			Zwenger
12 C	72	15,18	14,26
6 N	84	17,73	—
6 H	6	1,26	1,40
6 O	48	10,13	—
3 Ba	136,8	43,27	42,81
2 Co	59,9	12,43	—
3 BaCy, Co^2Cy^3 + 6 HO	405,8	100,00	

* *Anderthalb-Cyankobaltblei.* 3 PbCy, Co^2Cy^3. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd. — Perlglänzende Blättchen mit 4 At. Wasser, von denen 4,80 Proc. = 3 At. bei 100° weggehen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Zwenger.

Bei 100° getrocknet			Zwenger
12 C	72	13,46	12,93
6 N	84	15,75	—
H	1	0,18	0,49
O	8	1,49	—
3 Pb	311,4	58,09	—
2 Co	59	11,03	—
3 PbCy, Co^2Cy^3 + HO	535,4	100,00	

* *Anderthalb-Cyankobaltblei-Bleioxyd.* 3 PbCy, Co^2Cy^3 + 6 PbO. — Wird durch Ammoniak aus wässrigem Anderthalb-Cyankobaltblei als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren. Hat nicht immer die angegebene Zusammensetzung. Zwenger.

			Zwenger
12 C	72	5,89	5,69
6 N	84	6,89	—
3 H	3	0,24	0,57
3 O	72	5,89	—
9 Pb	934,2	76,27	76,19
2 Co	59	4,82	—
bCy, Co^2Cy^3 + 6 PbO + 3 HO	1294,2	100,00	

* *Anderthalb-Cyankobaltkobalt.* 3 CoCy, Co^2Cy^3. — Man fällt wässriges schwefelsaures Kobaltoxydul mit dem Kaliumsalz oder der freien Säure, oder man lässt Vitriolöl auf Anderthalb-Cyankobaltblausäure (s. diese) einwirken. — Unkrystallinischer, blassröthlicher Niederschlag. Concentrirte *Säuren* färben ihn unter Wasserentziehung blau. *Kali* scheidet daraus Kobaltoxydulhydrat ab. Bei 100° geht nur ein Theil des Wassers fort und das Salz wird blau. Bei 220° wird es wasserfrei unter intensiver Blaufärbung. Das entwässerte Salz wird an feuchter Luft wieder roth und verbindet sich beim Uebergiessen mit Wasser damit unter Wärmeentwicklung. Unlöslich in Wasser und Säuren. Das aus schwefelsaurem Kobaltoxydul durch Fällung bereitete Salz „a" hält lufttrocken 14 At. Wasser, das mittelst Vitriolöl dargestellte „b" nur 12 At. Zwenger.

	Salz a		Zwenger		Salz b		Zwenger
12 C	72	16,76	16,95	12 C	72	17,50	18,28
6 N	84	19,58	—	6 N	84	20,44	—
14 H	14	3,26	3,59	12 H	12	2,92	3,02
14 O	112	26,08	—	12 O	96	23,33	—
5 Co	147,5	34,32	34,33	5 Co	147,5	35,81	35,56
$3CoCy,Co^2Cy^3 + 14HO$	429,5	100,00		$3CoCy,Co^2Cy^3 + 12HO$	411,5	100,00	

Cyannickelbaryum. BaCy, NiCy + 3 Aq. Krystallisirt zwei- und eingliedrig. Handl (*Wien. Acad. Ber.* 32, 246).

* *Cyannickelstrontium.* SrCy, NiCy + x Aq. Krystallisirt zwei- un eingliedrig. Handl. (Näheres: *Wien. Acad. Ber.* 37, 387).

* *Einfach-Cyaneisennickel-Ammoniak.* — A. 2 NiCy, FeCy + $2 NH^3$ + HO. — Fällt aus einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Nickeloxydul durch Einfach-Cyaneisenkalium als weissgrünlicher Niederschlag. Trocknet zu einer dunkelgrünen Masse ein, die ein weisses, geschmackloses Pulver gibt. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak und Cyanammonium und hinterlässt Kohlenstoffmetall. Ist in Wasser unlöslich. — Fällt man eine gemischte ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Nickeloxydul- und Kupferoxydsalz mit Einfach-Cyaneisenkalium, so erhält man eine pfirsichblüthrothe Doppelverbindung dieses Salzes mit Cyaneisenkupfer. Reynoso (*Compt. rend.* 30, 409).

B. 2 NiCy, FeCy + $5 NH^3$ + 4 HO. — Frisch gefälltes Cyaneisennickel löst sich in überschüssigem wässrigem Ammoniak zuerst auf, rasch aber scheiden sich feine violette Nadeln aus. Zersetzen sich im feuchten Zustande äusserst schnell, indem sie Ammoniak verlieren. Das im Strom von trocknem Ammoniakgas getrocknete Salz ist beständiger, verliert aber bei 100—150° Wasser und Ammoniak. In stärkerer Hitze wird Cyanammonium entwickelt und es hinterbleibt ein pyrophorisches Gemenge von Kohlenstoffmetall. Wasser zersetzt beim Kochen in Cyaneisennickel, Ammoniak und Wasser. Verdünnte Säuren entziehen das Ammoniak. Reynoso.

* *Anderthalb-Cyaneisennickel-Ammoniak.* 3 NiCy, Fe^2Cy^3 + $2 NH^3$ + HO. — Man fällt eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Nickeloxydul mit Anderthalb-Cyaneisenkalium. Gelber Niederschlag. Löslich in überschüssigem Ammoniak. Reynoso.

* *Anderthalb-Cyankobalt-Nickel.* 3 NiCy, Co^2Cy^3. — Wird nur durch Fällung eines gelösten Nickeloxydulsalzes mit überschüssiger Anderhalb-Cyankobaltblausäure rein erhalten. Gallertartiger, hellblauer Niederschlag, an der Luft zu einer glasartigen, grünlich-blauen Masse von muschligem Bruch austrocknend. Wird beim Erwärmen unter Wasserverlust grau, nimmt aber an feuchter Luft wieder Wasser auf. Unlöslich in Wasser und Säuren. Zwenger (*Ann. Pharm.* 62, 157).

			Zwenger
12 C	72	17,48	17,49
6 N	84	20,43	—
12 H	12	2,91	3,28
12 O	96	23,36	—
3 Ni	88,5	35,82	35,43
2 Co	59		
$3NiCy, Co^2Cy^3 + 12HO$	411,5	100,00	

Anderthalb-Cyankobaltnickel-Ammoniak. $3NiCy, Co^2Cy^3 + 2NH^3$. — Setzt sich beim langsamen Verdunsten der bläulichen Lösung von frisch gefälltem Anderthalb-Cyankobaltnickel in wässrigem Ammoniak in bläulichen, krystallinischen Schuppen ab. Verändert sich an der Luft und bei 100° nicht. In stärkerer Hitze verbrennt es rasch unter starkem Aufblähen. Säuren entziehen das Wasser und stellen Anderthalb-Cyankobaltnickel wieder her. Löst sich nicht in Wasser. Zwenger (*Ann. Pharm.* 62, 157).

			Zwenger
12 C	72	17,96	18,01
8 N	112	27,29	—
13 H	13	3,24	3,44
7 O	56	13,99	—
3 Ni	88,5	36,82	36,19
2 Co	59		
$3NiCy, Co^2Cy^3 + 2NH^3 + 7HO$	400,5	100,00	

Halb-Cyankupfer. Cu^2Cy. — Wird in starkglänzenden, farbenspielenden, zwei- und eingliedrigen Krystallen erhalten, wenn man Halb-Cyankupferblei in Wasser vertheilt vorsichtig durch Hydrothion unter Vermeidung eines Ueberschusses von diesem zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die Krystalle sind wasserfrei und werden beim Erwärmen undurchsichtig weiss. Wöhler (*Ann. Pharm.* 78, 370). Krystallmessung von Dauber (*Ann. Pharm.* 74, 206).

Das Halb-Cyankupfer schmilzt nahe unter Rothglühhitze und zersetzt sich erst bei heller Rothglühhitze. Es löst sich in Ammoniak; die Lösung färbt sich an der Luft rasch blau. Lallemand (*Compt. rend.* 58, 750).

Zweidrittel-Cyankupfer. — a. $Cu^2Cy, CuCy + HO$. — Wird als grüner, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine verdünnte Kupferoxydlösung mit einer ungenügenden Menge gleichfalls verdünnter Cyankaliumlösung versetzt, oder wenn man in Wasser vertheiltes Kupferoxydhydrat mit Blausäuredampf behandelt. Bei 100° entweicht das Wasser und in höherer Temperatur entsteht Halb-Cyankupfer unter Freiwerden von Cyan. Säuren entwickeln damit Blausäure, scheiden Halb-Cyankupfer ab und bringen Kupferoxyd in Lösung. Dufau (*Compt. rend.* 36, 1099; *Ann. Pharm.* 88, 278).

b. $2Cu^2Cy, CuCy, HO$. — Olivengelbes, amorphes Pulver, welches bei fast vollständiger Ausfällung eines Kupferoxydsalzes mit mässig concentrirter Cyankaliumlösung erhalten wird. Dufau.

* *Zweidrittel-Cyankupfer-Ammoniak.* — a. $Cu^2Cy, CuCy, NH^3, HO$. — Man fällt eine Kupferoxydlösung mittelst Cyanammonium. Amorpher, bläulich-grüner Niederschlag, der in kaltem Wasser etwas löslich ist, von kochendem Wasser aber in Ammoniak, Halb-Cyankupfer und lösliches Halb-Cyankupferammonium zerlegt wird. Bei

100° entweichen Wasser und Ammoniak und in höherer Temperatur entsteht Halb-Cyankupfer. DUFAU.

b. $Cu^2Cy, CuCy, 2 NH^3$. — Scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten einer ammoniakalischen Auflösung von Zweidrittel-Cyankupfer in Krystallen aus, wird noch leichter durch Behandlung von in Wasser vertheiltem Kupferoxyd mit gasförmiger Blausäure erhalten und bildet sich auch, wenn eine ammoniakalische Auflösung von Halb-Cyankupfer bei Luftzutritt verdunstet. Grüne, glänzende Nadeln. DUFAU.

c. $Cu^2Cy, CuCy, 3 NH^3$. — Die ammoniakalischen Auflösungen der Verbindungen „a" und „b" setzten nach dem Uebersättigen mit Ammoniakgas beim Erkalten blaue, an der Luft unter Ammoniakverlust grün werdende Nadeln und Blättchen dieser Verbindung ab. DUFAU.

d. $2(Cu^2Cy, CuCy), 3 NH^3$. — Scheidet sich in reichlicher Menge als blaues krystallinisches Salz aus einer mit Cyankalium bis fast zur Entfärbung versetzten concentrirten Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak beim Stehen ab, und wird durch Waschen mit kalten destillirtem Wasser rein erhalten. Beim Erwärmen mit Wasser entweichen schon unter 40° Ammoniak und Blausäure, während Kupferoxyd und Halb-Cyankupfer zurückbleiben, und aus der heiss filtrirten Lösung setzen sich metallisch-glänzende, *blauviolette* Krystalle ab, die nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können und deren Pulver in hohem Grade elektrisch ist. Die Mutterlauge des violetten Salzes liefert an einem warmem Orte zahlreiche *grüne* Nadeln, welche beim Erwärmen mit Wasser ebenfalls zersetzt werden. Die violetten Krystalle halten 59,91 Proc. Cu, 13,63 C, 23,70 N und 2,55 H, und die grünen 59,04 Proc. Cu, 13,96 C, 14,62 N und 2,43 H. Beide sind daher isomer. MILLS (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1862, 545).

* *Dreifünftel-Cyankupfer-Ammoniak.* — a. $2 Cu^2Cy, CuCy, 2 NH^3, 2 HO$. — Man versetzt wässrige Blausäure mit einer Lösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniakflüssigkeit, bis der Geruch des letzteren vorwaltet, erhitzt zum Sieden und fährt unter fortwährendem Erhitzen mit dem Zusatz der Kupferlösung fort, bis diese nicht mehr entfärbt wird. Man filtrirt, sobald flimmernde Krystallblättchen erscheinen, wäscht die beim Erkalten sich ausscheidenden grünen, stark glänzenden, rectangulären Blättchen mit kaltem Wasser und trocknet sie über Chlorcalcium. LIEBIG und HILKENKAMP (*Ann. Pharm.* 97, 218).

			HILKENKAMP, Mittel
5 Cu	159,0	54,94	54,36
$2 NH^3$	34,0	11,79	11,56
3 Cy	78,0	27,04	27,30
2 HO	18,0	6,23	—
$Cu^5Cy^3, 2 NH^3, 2 HO$	289,0	100,00	

Kaltes Wasser löst nicht, kochendes zersetzt unter Bildung eines braunen Körpers. Verdünnte Säuren scheiden Halb-Cyankupfer aus. Aetzende und kohlensaure Alkalien färben die Krystallblättchen schon in der Kälte blau. Beim Kochen mit kohlensauren Alkalien entsteht ein brauner Niederschlag, und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung „b" heraus, welche noch leichter beim Erwärmen mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak erhalten wird. HILKENKAMP.

b. $2\,Cu^2Cy, CuCy, 2\,NH^3$. — Man übergiesst die Verbindung „a“ mit einer Mischung von gleichen Maasstheilen nicht zu verdünnter Lösungen von kohlensaurem und ätzendem Ammoniak und erhitzt etwa eine Stunde lang zum Sieden, wobei man durch zeitweiligen Zusatz von etwas Aetzammoniak die Abscheidung eines braunen Körpers sorgfältig zu vermeiden sucht. Beim Erkalten krystallisiren glänzende blaue Blättchen, welche mit kaltem Wasser gewaschen werden. Hilkenkamp (*Ann. Pharm.* 97, 221).

			Hilkenkamp, Mittel
5 Cu	159,0	58,59	58,22
$2\,NH^3$	34,0	12,57	12,66
3 Cy	78,0	28,84	28,73
$Cu^5Cy^3, 2\,NH^3$	271,0	100,00	99,61

c. $2\,Cu^2Cy, CuCy, NH^3, HO$. — Wahrscheinlich Monthier's Cuprocyanure de cuivre ammoniacal (vergl. IV. 403).

d. $2\,Cu^2Cy, CuCy, 3\,NH^3$. — Kocht man Halb-Cyankupfer *längere* Zeit unter Luftzutritt mit wässrigem Ammoniak, so krystallisiren beim Erkalten dunkelgrüne, rechtwinklige Prismen. Schiff u. Bechi (*Compt. rend.* 60, 33). Wird das Kochen nur so lange fortgesetzt, bis die blau gewordene Flüssigkeit anfängt, sich mit Krystallen zu bedecken, so scheiden sich beim Erkalten glänzende, violette Blättchen aus, welche der Hauptsache nach Cu^2Cy, NH^3 mit wechselnden Mengen von $CuCy, NH^3$ sind. Ihre Zusammensetzung variirt zwischen $10(Cu^2Cy, NH^3) + CuCy, NH^3$ und $4(Cu^2Cy, NH^3) + CuCy, NH^3$. Schiff und Bechi.

Einfach-Cyankupfer. CuCy. — Wird rein erhalten durch Behandlung von frisch gefälltem Kupferoxyd mit Blausäure. Grünes, amorphes Pulver. Entwickelt schon unter 100° reines Cyangas und hinterlässt weisses Halb-Cyankupfer. Versetzt man überschüssiges wässriges Cyankalium mit wenig Kupferoxydsalz, so entsteht eine beim Schütteln sich wieder lösende Fällung. Gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit unter Selbsterhitzung weinroth und riecht nach Cyan. Auf Zusatz von mehr Kupfersalz entsteht jetzt ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von $KCy, 2\,Cu^2Cy$, dem etwas Cu^2Cy und eine kleine Menge eines braunen Zersetzungsproducts vom Cyan beigemengt ist. Fügt man im Gegensatz das Cyankalium zu überschüssigem Kupferoxydsalz, so ist der entstehende Niederschlag ein Gemenge von $KCy, 2\,Cu^2Cy$ und $CuCy, 2\,Cu^2Cy$. Lallemand (*Compt. rend.* 58, 750).

Halb-Cyankupferammonium. NH^4Cy, Cu^2Cy. — Man behandelt in wässrigem Ammoniak vertheiltes Kupferoxyd so lange mit gasförmiger Blausäure, bis die anfangs entstehenden grünen Krystalle (s. oben) unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder verschwinden und verdunstet vorsichtig zur Krystallisation. Farblose Nadeln, wenig löslich in Wasser und beim Kochen damit sich zersetzend. Bei 100° entweicht Cyanammonium und in höherer Temperatur entsteht Halb-Cyankupfer. Dufau.

Halb-Cyankupferkalium. — A. KCy, Cu^2Cy. — Krystallisirt zwei- und eingliedrig. Krystallm. von Rammelsberg (*Pogg.* 106, 491).

B. $3\,KCy, Cu^2Cy$. — Krystallisirt zwei- und eingliedrig. Krystallm. von Rammelsberg (*Pogg.* 106, 491).

C. $2\,KCy + 3\,Cu^2Cy$. — Entsteht bei Behandlung von geschmolzenem Halb-Cyankupfer mit Kali. RAMMELSBERG (*Pogg.* 73, 117).

* *Einfach-Cyankupferkalium.* KCy, CuCy. — Man verdunstet eine Auflösung von Einfach-Cyankupfer (entsteht, wenn man eine Kupfervitriollösung zu einer Cyankaliumlösung setzt, als gelbgrüner Niederschlag, dem sich nur dann Halb-Cyankupfer beimengt, wenn die Fällung in umgekehrter Weise stattfindet [vergl. Einfach-Cyankupfer, IV. 403]) in wässrigem Cyankalium. Weisse, drei- und einaxige Krystalle; löslich in 3/4 Th. Wasser von 15° und in 1/3 Th. kochendem Wasser. BUIGNET (*N. J. Pharm.* 35, 168).

Halb-Cyankupferkadmium. Cu^2Cy, 2 CdCy. — Uebergiesst man frisch gefälltes Kadmiumoxydhydrat mit wässriger Blausäure und trägt alsdann noch feuchtes kohlensaures Kupferoxyd bis zur völligen Lösung des ersteren ein, so erhält man eine farblose Lösung, die in der Kälte langsam, rascher bei 20—25° purpurroth wird und nach einigem Verdunsten (bei 100°) schmutzig-braunrothe, scharfe Krystalle absetzt. Diese lösen sich schwer in kaltem Wasser und werden aus kochendem Wasser zuerst als rothe klebrige Masse ausgeschieden, welche indess nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt und bei nochmaligem Umkrystallisiren rosenrothe, glänzende, zwei- und eingliedrige Säulen liefert. Bei 150° unveränderlich, trüben sie sich in höherer Temperatur und schmelzen unter Freiwerden von Blausäure zu einer braunen Flüssigkeit. Halten im Mittel 45,51 Proc. Cd und 24,51 Cu (Rechn. 44,1 Cd und 25,0 Cu). — Hydrothion fällt aus der wässrigen Lösung reines Schwefelkadmium. Salzsäure scheidet daraus Halb-Cyankupfer ab unter Blausäureentwicklung. Ammoniak und Kali sind ohne Einwirkung. In Chlorgas färben sich die Krystalle zeisig-grün, werden aber an der Luft wieder roth. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 48).

* *Einfach-Cyankupferkadmium.* CuCy, 2 CdCy. — Man löst Kupferoxydhydrat neben Kadmiumoxydhydrat in wässriger Blausäure und überlässt die farblose Lösung der freiwilligen Verdunstung. Farblose, lebhaft glänzende, zwei- und eingliedrige, vierseitige Prismen, welche bei 100° 18,4 Proc. an Gewicht verlieren und zu einem feinen Mehl zerfallen. Halten im Mittel 50,01 Proc. Cd und 14,07 Cu (Rechn. 50,429 Cd und 13,872 Cu). SCHÜLER.

Einfach-Cyaneisenkupfer. Cu^2FeCy^3. — Wird durch Fällung von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd mittelst Eisenblausäure rein erhalten. Lässt über Schwefelsäure getrocknet nach dem Glühen 51,04 Proc. eines Gemenges von Eisen- und Kupferoxyd (Rechn. für $Cu^2FeCy^3 + 7\,HO = 51{,}4$ Proc. $CuO + Fe^2O^3$). RAMMELSBERG (*Pogg.* 74, 65). — Vermischt man so stark verdünnte Lösungen von Blutlaugensalz und schwefelsaurem Kupferoxyd, dass kein Niederschlag, sondern nur eine weinrothe Färbung entsteht, so kann auf dem Dialysator das ganze Kalisalz entfernt werden, während reines Cyaneisenkupfer gelöst zurückbleibt. GRAHAM (*Chem. Centr.* 1862, 938).

* *Einfachcyaneisen-Halbcyankupferkalium.* 3 KCy, 2 Cu^2Cy, 2 FeCy. — Wurde in gut ausgebildeten, braunrothen Octaëdern in

einer aus eisenhaltigem Kupfervitriol und Cyankalium bereiteten, mehrere Monate bei Luftzutritt gestandenen Verkupferungsflüssigkeit abgsetzt gefunden. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 106, 228).

			BOLLEY, Mittel
7 C^2N	182	32,83	32,60
3 K	117,6	21,22	21,03
2 Fe	56	10,00	10,11
4 Cu	126,7	22,86	22,64
8 HO	72	12,99	—
3 KCy, 2 Cu^2Cy, 2 FeCy	554,3	100,00	

Durch Kochen von Halb-Cyankupfer mit wässrigem Blutlaugensalz, Filtriren und Erkaltenlassen wird ein chocoladebraunes Pulver von ähnlicher Zusammensetzung erhalten. Hält 20,44 Proc. K, 10,48 Fe und 24,33 Cu. BOLLEY und MOLDENHAUER (*Ann. Pharm.* 106, 229). — Die Krystalle sind nach WONFOR (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 357), der sie gleichfalls beobachtete, Combinationen von Würfel und Octaëder, halten aber 10 At. Wasser.

Einfach-Cyaneisenkupferkalium. — Setzt man ein Kupferoxydsalz zu überschüssigem Blutlaugensalz, so ist der entstehende rothe Niederschlag nach dem Trocknen bei 100° = $Cu^2FeCy^3 + KFeCy^2 +$ 2 HO. RAMMELSBERG (*Pogg.* 74, 65).

			RAMMELSBERG
5 Cy	130	41,98	—
K	39,2	21,05	19,95
2 Fe	56	15,09	16,28
2 Cu	63,6	17,04	17,15
2 HO	18	4,84	—
$Cu^2FeCy^3 + KFeCy^2 + 2\,HO$	306,8	100,00	

Wird umgekehrt das Blutlaugensalz zum überschüssigen Kupferoxydsalz gefügt, so hat der braunrothe Niederschlag nach dem Trocknen im Exsiccator die Zusammensetzung $Cu^2FeCy^3 + K^2FeCy^3$, 2 HO + 9 (Cu^2FeCy^3, 7 HO). Er hält 2,91—2,96 Proc. K, 12,98 Fe und 24,86 Cu (Rechn. 3,18 K, 12,52 Fe und 25,70 Cu). RAMMELSBERG.

Anderthalb-Cyankobaltkupfer. 3 CuCy, Co^2Cy^3. — Man fällt wässrigen Kupfervitriol mit Anderthalb-Cyankobaltkalium. Amorpher, hellbrauner Niederschlag. Löst sich nicht in Wasser und Säuren, aber vollständig mit blauer Farbe in wässrigem Ammoniak. Hält 7 At. Wasser, von denen aber bei 240° nur etwas über 5 At., nämlich 12,94 Proc. fortgehen. ZWENGER (*Ann. Pharm.* 62, 157).

* *Anderthalb-Cyankobaltkupfer-Ammoniak.* 3 CuCy, Co^2Cy^3 + 2 NH^3. — Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung des Kupfersalzes in kleinen, glänzenden, lasurblauen, vierseitigen Prismen mit achtflächiger Zuspitzung; während es durch Weingeist aus seiner Lösung als viel heller blaues, wenig krystallinisches Pulver gefällt wird. Verliert an der Luft und bei 100° Ammoniak. Säuren scheiden Anderthalb-Cyankobaltkupfer ab. Kali entwickelt daraus Ammoniak, scheidet Kupferoxyd ab und bildet Anderthalb-Cyankobaltkalium. Löst sich nicht in Wasser. ZWENGER.

			Zwenger
12 C	72	18,50	18,26
8 N	112	28,82	—
11 H	11	2,83	3,16
5 O	40	10,28	—
3 Cu	95,4	39,57	39,05
2 Co	59		
$3\,CuCy, Co^2Cy^3 + 2\,NH^3 + 5HO$	389,4	100,00	

Cyanquecksilber. HgCy. — Spec. Gew. 3,77. Boedeker. — Behandelt man eine gesättigte heisse Lösung von Cyanquecksilber mit überschüssigem *Chlor* im Sonnenlicht, so entweichen Chlorcyan, Kohlensäure und Stickstoff, während Einfach-Chlorquecksilber, Salzsäure und Salmiak gelöst bleiben und ein gelbes, heftig riechendes, schweres Oel ausgeschieden wird. Dieses ist $C^{12}N^4Cl^{14}$. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Vinäther. Mit Wasser zerlegt es sich langsam in Salzsäure, Kohlensäure und Stickstoff. Bei stärkerem Erhitzen explodirt es heftig, zerfällt dagegen bei mässigem Erwärmen in Stickstoff, Kohlensäure, Anderthalb-Chlorkohlenstoff und eine farblose Flüssigkeit $C^{20}N^4Cl^{22}$. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure entweichen Stickstoff, Kohlensäure und salpetrige Dämpfe, während in der Vorlage sich Anderthalb-Chlorkohlenstoff und eine sehr flüchtige, äusserst heftig riechende Flüssigkeit $C^{12}N^4Cl^{14}O^4$ verdichten. Bouis (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 446).

Cyanquecksilber-Jodkalium. KJ, 2 HgCy. — Wird sehr leicht durch Verdunsten einer Lösung von 1 At. Einfach-Jodquecksilber in 1 At. wässrigem Cyanquecksilberkalium erhalten. Geuther. Da arsenige Säure, Benzoësäure und andere schwache Säuren daraus Blausäure entbinden, so betrachtet Geuther diese Verbindung als KCy, HgCy, HgJ. Geuther (*Ann. Pharm.* 106, 24).

Cyanquecksilber-Chlorkalium. — Die Krystalle halten 2 At. Wasser. Dexter (*N. Sill. Am. J.* 33, 121).

* *Cyanquecksilber-unterschwefligsaures Kali.* $KO, S^2O^2 + HgCy$. — Grosse, vierseitige Prismen. Konnten nur einmal durch Verdunsten einer mit Weingeist versetzten wässrigen Lösung gleicher Atome der Bestandtheile im Vacuum erhalten werden. Kessler (*Pogg.* 74, 274).

* *Cyanquecksilber-Jodnatrium.* NaJ, 2 HgCy. — Man krystallisirt eine wässrige Lösung von 100 Th. Cyanquecksilber und 58,65 Th. Jodnatrium. — Schiesst aus Wasser in kleinen, farblosen, durchsichtigen, stark seideglänzenden, vierseitigen Prismen, aus Weingeist auch wohl in quadratischen Tafeln an. Wird an der Luft langsam gelblich. Bleibt bei 100° unverändert. Bei 150° geht ein Theil, bei 210° alles Krystallwasser fort, wobei gleichzeitig schon etwas Einfach-Jodquecksilber sublimirt. Mineralsäuren scheiden daraus Einfach-Jodquecksilber unter Entwicklung von Blausäure ab. Löst sich in $4^1/_2$ Th. Wasser von 18° und in $^6/_7$ Th. kochenden Wassers, ferner in 2 Th. kochenden und $6^1/_2$ Th. kalten Weingeists von 90 Proc. Custer (*N. Br. Arch.* 56, 1).

			Custer, Mittel
NaJ	150	34,24	34,35
2 HgCy	252	57,53	57,84
4 HO	36	8,23	8,36
NaJ, 2 HgCy + 4 Aq.	438	100,00	

* *Cyanquecksilber-Jodbaryum.* BaJ, 2 HgCy. — Krystallisirt aus der im entsprechenden Atomverhältniss gemischten wässrigen Lösung

in feinen, farblosen, durchsichtigen, perlglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen. Bei sehr langsamem Verdunsten erhält man dickere, aber trübe, milchweisse, quadratische Tafeln. Zieht an der Luft Wasser an und färbt sich röthlich. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 210°. Nach stärkerem Erhitzen bleibt ein brauner Rückstand von Jodbaryum mit wenig Cyanbaryum. Löst sich in 16½ Th. Wasser von 18° und in ⅖ Th. kochenden Wassers farblos. Von kaltem 90proc. Weingeist sind 22½ Th., von kochendem 1⅗ Th. zur Lösung erforderlich, die gelblich gefärbt ist. CUSTER.

			CUSTER, Mittel
BaJ	195,6	40,44	39,75
2 HgCy	252	52,11	52,55
4 HO	36	7,45	7,08
BaJ, 2 HgCy + 4 Aq.	483,6	100,00	

Cyanquecksilber-Chlorbaryum. Die Krystalle halten 6 At. Wasser. DEXTER (*N. Sill. Am. J.* 33, 121).

			DEXTER, Mittel
BaCl	104	25,37	23,81
2 HgCy	252	61,47	64,66
6 HO	54	13,16	11,63
BaCl, 2 HgCy + 6 Aq.	410	100,00	

* *Cyanquecksilber-Jodstrontium.* SrJ, 2 HgCy. — Darstellung wie beim Baryumsalz. Quadratische Blättchen und Tafeln. Röthet sich weniger rasch an der Luft, als das Baryumsalz. Verliert bei 100° etwa ⅖ seines Krystallwassers, färbt sich bei 150° gelblich und beginnt bei 180° sich zu zersetzen. 7 Th. Wasser von 18° und ⅛ Th. kochenden Wassers lösen farblos, 4 Th. 90proc. Weingeists bei 18° und ⅚ Th. kochenden dagegen gelblich. CUSTER.

			CUSTER, Mittel
SrJ	171	35,85	35,86
2 HgCy	252	52,83	53,46
6 HO	54	11,32	10,94
SrJ, 2 HgCy + 6 Aq.	477	100,00	

* *Cyanquecksilber-Bromcalcium.* CaBr, 2 HgCy. — Farblose, durchsichtige, stark glänzende, schief vierseitige Prismen. Lösen sich in gleichen Th. kalten und ¼ Th. kochenden Wassers, sowie in 2 Th. kalten und etwa 1 Th. kochenden Weingeists. CUSTER.

			CUSTER, Mittel
CaBr	100	25,18	21,98
2 HgCy	252	63,47	66,23
5 HO	45	11,35	11,22
CaBr, 2 HgCy + 5 Aq.	397	100,00	

Cyanquecksilber-chromsaures Kali. Die von RAMMELSBERG (IV. 420) aufgestellte Formel „$2(KO, CrO^3) + 3 HgCy$" wird sowohl von DARBY (*Ann. Pharm.* 65, 204), wie auch durch neue Analysen von RAMMELSBERG (*Pogg.* 85, 145) bestätigt.

			RAMMELSBERG	Durch Umkrystallisiren gereinigt.
$2 CrO^3$	17,55	17,10	18,66	19,29
3 KO	16,44	15,78	17,29	17,36
2 Hg	52,36	50,68	48,79	50,40
3 Cy	13,65	—	—	—
$2(KO, CrO^3) + 3 HgCy$	100,00			

Auch bei Anwendung von überschüssigem Cyanquecksilber wird kein an Cyanquecksilber reicheres Doppelsalz erhalten. RAMMELSBERG. — Nach DEXTER (*N. Sill. Am. J.* 33, 121) hält das Doppelsalz 1 At. Wasser. — GEUTHER (*Ann. Pharm.* 106, 241) scheint die nämliche Verbindung durch Kochen von wässrigem Cyanquecksilberkalium mit basisch chromsaurem Quecksilberoxyd erhalten zu haben.

Cyanquecksilber-Kadmium. 2CdCy, 3HgCy. — Krystallisirt aus einer Auflösung von Kadmiumoxydhydrat und Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure in weissen, undurchsichtigen, parallel der Hauptaxe scharf gereiften Prismen. Hält 19,47 Proc. Cd und 56,09 Hg (Rechn. 20,4 Cd und 55,2 Hg). Wird durch verdünnte Säuren vollständig zersetzt. Kali scheidet daraus beim Kochen metallisches Quecksilber ab. Die meisten Salze der schweren Metalle fällen nicht. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 54).

* *Cyanquecksilber mit verschiedenen salpetersauren Salzen.* — Aus den gemischten Auflösungen von Cyanquecksilber und den salpetersauren Salzen von *Eisen-, Mangan-, Kobalt-* und *Nickeloxydul, Zinkoxyd* und *Kadmiumoxyd* krystallisiren bei Ueberschuss der letzteren Doppelsalze von der Formel $RO, NO^5, 2HgCy + 7Aq.$ heraus. Das Manganoxydul bildet noch ein zweites Salz $MnO, NO^5, HgCy + 5Aq.$ und diesem entspricht das Kupfersalz $CuO, NO^5, HgCy + 5Aq.$ Sie lösen sich sämmtlich nicht ohne Zersetzung in Wasser, wohl aber in Weingeist. — Auch mit *chlorsaurem Kupferoxyd* und mit *molybdänsaurem Ammoniak* gibt das Cyanquecksilber krystallisirende Verbindungen. NYLANDER (*Vetenskaps-Acad. Förhandling.* 1859, 281).

Cyanquecksilber-Chlorkobalt. — Die Krystalle halten 7 At. Wasser. DEXTER (*N. Sill. Am. J.* 33, 121).

Cyanquecksilber-Chlornickel. — Hält krystallisirt 7 At. Wasser. DEXTER.

Cyansilber. AgCy. — Spec. Gew. 3,943. GIESECKE. — Beim Erhitzen entsteht Paracyansilber, wobei die Hälfte des Cyans als *gewöhnliches* Cyangas entweicht. RAMMELSBERG (*Pogg.* 73, 80). Vergl. IV. 423.

Cyan-Silberkalium. KCy, AgCy. — Die beim Kochen von Chlorsilber oder Cyansilber mit gelbem oder rothem Blutlaugensalz bereiteten Versilberungsflüssigkeiten halten Cyan-Silberkalium in Lösung. BOUILHET (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 153). — Krystallisirt in federförmigen Lamellen oder bei langsamem Verdunsten in sechsseitigen Tafeln. Löst sich in 4 Th. Wasser von 20° und in 25 Th. 85 proc. Weingeist von 20°. BAUP (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 462).

* *Cyan-Silberkaliumnatrium.* 2(KCy, AgCy) + NaCy, AgCy. — Schiesst aus der Mutterlauge des Cyansilberkaliums, wenn natronhaltige Pottasche zu seiner Darstellung diente, in kurzen rhomboidalen Prismen an. Löst sich in 4,4 Th. Wasser von 15° und in 22 Th. 85proc. Weingeist von 17°. BAUP (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 462).

* *Cyan-Silbernatrium.* NaCy, AgCy. — Man verdunstet eine Auflösung von Cyansilber in wässrigem Cyannatrium. Wasserfreie Blättchen. Löslich in 5 Th. Wasser von 20° und in 24 Th. 85 proc. Weingeist von 20°. BAUP (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 462).

Anderthalb-Cyankobaltsilber. $3AgCy, Co^2Cy^3$. — Durch Fällen des Anderthalb-Cyankobaltkaliums mit salpetersaurem Silberoxyd. Käsiger Niederschlag. Ist wasserfrei. Verändert sich nicht am Licht.

Löst sich nicht in Wasser und Säuren, aber in Ammoniak. Zwenger (*Ann. Pharm.* 62, 157).

			Zwenger
12 C	72	13,36	13,56
6 N	84	15,62	—
3 Ag	324	71,02	70,74
2 Co	59		
3 AgCy, Co^2Cy^3	539	100,00	

* *Anderthalb-Cyankobaltsilber-Ammoniak.* 3 AgCy, $Co^2Cy^3 + NH^3$. — Die ammoniakalische Lösung des Silbersalzes liefert beim Verdunsten farblose, durchsichtige Säulen. Verändern sich nicht bei 100°, verlieren aber bei 170° ihren ganzen Gehalt an Wasser und Ammoniak. In Wasser löslich. Zwenger.

			Zwenger, Mittel
12 C	72	12,75	12,57
7 N	98	17,37	—
4 H	4	0,71	0,96
O	8	1,42	—
3 Ag	324	67,75	67,39
2 Co	59		
3 AgCy, $Co^2Cy^3 + NH^3 + HO$	565	100,00	

* *Cyansilberquecksilber-schwefelsaures Quecksilberoxyd.* AgCy, HgCy + HgO, SO^3 + HO = AgO, SO^3 + 2 HgCy + HO. — Man trägt in die wässrige Lösung von 1 At. Cyanquecksilber 1 At. mit Wasser verriebenes Cyansilber und 1 At. schwefelsaures Quecksilberoxyd ein, kocht bis fast zur Lösung, filtrirt heiss und krystallisirt. — Farblose, Octaëderabschnitte darstellende Krystalle, die sich bei 80° unter Wasserverlust trüben, bei 180° grau werden und in höherer Temperatur Quecksilberdämpfe, sceweflige Säure und Cyan entwickeln, während Cyansilber zurückbleibt. Salzsäure und Hydriodsäure fällen aus der wässrigen Lösung Chlor- bez. Jodsilber. Kaltes Wasser löst schwer, heisses leichter. Hält 26,0—26,50 Proc. Ag, 10,33 SO^3 und 3,28 HO (Rechn. 25,90 Ag, 9,59 SO^3 und 2,16 HO). Geuther (*Ann. Pharm.* 106, 242).

Cyanquecksilber-chromsaures Silberoxyd. AgO, 2 CrO^3 + HgCy. — Man fällt eine Lösung von Cyanquecksilber-chromsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd aus und erhitzt dann mit der zur Lösung des Niederschlags erforderlichen Menge Salpetersäure zum Sieden. Beim Erkalten krystallisiren prächtige rothe Nadeln. Explodiren beim Erhitzen. Halten im Mittel 25,3 Proc. AgO und 21,6 Proc. CrO^3 (Rechn. 24,7 AgO und 21,3 CrO^3). Darby (*Ann. Pharm.* 65, 204).

Einfach-Cyanplatin. PtCy. — Wird nur durch Erhitzen von Einfach-Cyanplatinammonium auf 200° in olivengelben Afterkrystallen nach diesem Salz erhalten. Schafarik (*Wien. Acad. Ber.* 17, 57). Lässt nach dieser Methode dargestellt, 75,24—77,18 Proc. Pt, Schafarik, 78,69 bis 78,90 Proc. Pt. Martius (*Gött. Dissert.* 1860, 36).

Platinblausäure. HCy, PtCy. — Man zerlegt in Wasser vertheiltes Einfach-Cyanplatinkupfer mit Hydrothion, verdampft das Filtrat zur Trockne, erschöpft mit Aetherweingeist und krystallisirt. Blau-

schwarze Prismen mit tombackfarbenem Schiller. QUADRAT (*Ann. Pharm.* 63, 164).

			QUADRAT
Pt	99	65,13	65,07
2 Cy	52	34,22	34,30
H	1	0,65	0,63
HCy, PtCy	152	100,00	100,00

Wenn man Einfach-Cyanplatinbaryum mit verdünnter Schwefelsäure fällt und die gebildete Platinblausäure mittelst Aetherweingeist trennt, so entstehen beim Verdunsten dieser Lösung im Exsiccator zinnoberrothe, blau schillernde Prismen mit Krystallwasser, die aber an der Luft in die blauschwarze Verbindung übergehen. WESELSKY (*Wien. Acad. Ber.* 20, 282).

			WESELSKY	
Pt	99	50,26	50,04	50,04
2 Cy	52	26,40	—	—
H	1	0,50	—	—
5 HO	45	22,84	22,89	23,73
HCy, PtCy + 5 HO	197	100,00		

Einfach-Cyanplatin-Ammoniak. $NH^3, PtCy$. — Entsteht auch beim Einleiten von Cyangas in eine mässig concentrirte Lösung von Platinoxydul-Ammoniak (III. 733. C.) und wird am besten dargestellt, indem man wässriges Einfach-Chlorplatin-Ammoniak, $2NH^3, PtCl$ (III. 737. N.) mit Cyankalium versetzt und den entstehenden Niederschlag einige Male umkrystallisirt. — Gelblichweisse Krystallmasse, aus mikroskopischen, sternförmig gruppirten, sechsseitigen Tafeln bestehend. BUCKTON (*Ann. Pharm.* 78, 328).

			BUCKTON, Mittel
2 C	12	8,46	—
2 N	28	19,78	20,16
3 H	3	2,12	—
Pt	98,68	69,64	69,48
$NH^3, PtCy$	141,68	100,00	

Das Salz entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und glimmt wie Zunder fort unter Zurücklassung eines leichten Platinschwammes. Beim Erhitzen im Röhrchen entweicht Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen in noch nicht genauer ermittelten Weise. Wird die wässrige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fällt weisses Einfach-Cyanplatinsilber aus, und das Filtrat gibt beim Verdunsten Krystalle von $2NH^3, PtO, NO^5$ (III. 746. U. a). $2(NH^3, PtCy) + AgO, NO^5 = 2NH^3, PtO, NO^5 + AgCy, PtCy$. — Das Salz löst sich wenig in kaltem, besser in kochendem Wasser. BUCKTON.

Einfach-Cyanplatin-Ammonium. AmCy, PtCy. — Nach QUADRAT $(NH^4)^6Pt^5Cy^{11}$. — Man verdampft eine gemischte Lösung von Einfach-Cyanplatinkalium und schwefelsaurem Ammoniak zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist aus. QUADRAT (*Ann. Pharm.* 13, 164). — Besser zersetzt man Einfach-Cyanplatinbaryum mit einem Gemisch von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, SCHAFARIK, oder mit schwefelsaurem Ammoniak, MARTIUS, und verdunstet das Filtrat

zur Krystallisation. — Citronengelbe, strahlig gruppirte Prismen mit prächtig blauem Flächenschiller. Sie enthalten 2 At. Krystallwasser, werden aber über Chlorcalcium oder Schwefelsäure meist unter Verlust von 1 At. Aq. weiss. Bei 100—150° geht alles Wasser fort und bei 300° verwandeln sie sich in Einfach-Cyanplatin. SCHAFARIK (*Wien. Acad. Ber.* 17, 57). — Beim vorsichtigen Verdunsten sehr concentrirter, freies Ammoniak enthaltender Lösungen in absolutem Weingeist entstehen farblose, durchsichtige, blauschillernde Nadeln mit nur 1 At. Krystallwasser, die sich in feuchter Luft unter Wasseraufnahme in die gelbe Verbindung verwandeln. SCHAFARIK.

Anderthalb-Cyanplatin-Ammonium. $2 NH^4Cy, Pt^2Cy^3$. — Wasserfreie, dünne Nadeln von goldgelbem Metallglanz, die unter theilweiser Zersetzung bei 150° stahlgrün, bei 180° citronengelb werden. Lässt 54,4—54,6 Proc. Pt (Rechn. 54,4 Proc. Pt). WESELSKY (*Wien. Acad. Ber.* 20, 282).

Einfach-Cyanplatinkalium. KCy, PtCy. — 4. Erwärmt man Platinsalmiak mit etwas Wasser und einigen Stückchen Kali auf 100° und fügt dann allmälig eine gesättigte reine Cyankaliumlösung hinzu, so entsteht eine klare Flüssigkeit, die nach dem Fortkochen des Ammoniaks lange, bis 2 1/2 Zoll lange Nadeln von Einfach-Cyanplatinkalium liefert. MARTIUS (*Gött. Diss.* 1860, 39). Vergl. CLAUS (*Ann. Pharm.* 107, 129). — 5. Man erhitzt Zweifach-Chlorplatin mit einem geringen Ueberschuss von wässrigem unterschwefligsaurem Natron zum Sieden, verdünnt, wenn die Lösung tief braunroth geworden, mit Wasser unter reichlichem Zusatz von Salzsäure, digerirt einige Zeit, erhitzt alsdann das ausgeschiedene Schwefelplatin, nach dem Auswaschen, mit Kalilauge unter Zusatz von Cyankalium und verdunstet die klare Lösung zur Krystallisation. KNOP (*Chem. Centr.* 1859, 17).

Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, mit chlorsauren und chromsauren Salzen, sowie beim Kochen mit Bleihyperoxyd entsteht Zweifach-Cyanplatinkalium. Auch Chlor und Brom erzeugen zunächst diese Verbindung. Jod wirkt ähnlich, aber bei Anwendung von nur wenig Jod entstehen kleine, nicht näher untersuchte Krystalle, welche eine Verbindung von Zweifach-Cyanplatinkalium mit Jodkalium zu sein scheinen. MARTIUS. (Krystallmess. von GRAILICH s. GRAILICH, *Krystallogr.-optische Untersuch.*, Wien und Olmütz 1858).

Zweifach-Cyanplatinkalium. — Anderthalb-Cyanplatinkalium. $KCy, PtCy^2 + 3$ Aq., GMELIN; $2 KCy, Pt^2Cy^3 + 5$ Aq., KNOP; $3 KCy, Pt^2Cy^3 + 6$ Aq., WESELSKY.

			KNOP	GERHARDT	WESELSKY
2 K	78	17,0	17,7	17,4	17,3
2 Pt	198	43,2	43,4	42,7	43,2
5 Cy	130	28,1	31,0	28,2	—
6 HO	54	11,7	10,8	11,7	12,8
$2 KCy, Pt^2Cy^3 + 6$ Aq.	460	100,0			

* *Einfach-Cyanplatinkaliumnatrium.* KCy, PtCy + NaCy, PtCy + 6 Aq. — Man zersetzt Einfach-Cyanplatinkupfer mit wässrigem kohlensaurem Kali-Natron. — Grosse, orangefarbene, zwei- und ein-

gliedrige Krystalle mit stahlgrauer Oberflächenfarbe und zeisiggrüner Fluorescenz. Hält 12,6 Proc. HO (Rechn. 12,93 HO). MARTIUS (*Gött. Diss.* 1860, 43; hier auch Näheres über die Krystallform).

* *Einfach-Cyanplatinnatrium.* NaCy, PtCy + 3 HO. SCHAFARIK. Nach QUADRAT $Na^6Pt^5Cy^{11}$ + 28 Aq. — Man kocht in Wasser vertheiltes Einfach-Cyanplatinkupfer mit kohlensaurem Natron. QUADRAT (*Ann. Pharm.* 70, 300). — Man versetzt eine concentrirte Lösung von Einfach-Cyanplatinbaryum mit überschüssigem schwefelsaurem Natron, fügt alsdann die zehnfache Menge Aetherweingeist hinzu, filtrirt und verdunstet. SCHAFARIK (*Wien. Acad. Ber.* 17, 57). — Aus dem Einfach-Cyanplatinkalium erhält man es, indem man die concentrirte Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure fällt und das Filtrat mit kohlensaurem Natron sättigt. MARTIUS.

Grosse, farblose, lebhaft glasglänzende Prismen.

			SCHAFARIK
Na	23	11,44	11,58
Pt	99	49,25	48,62
2 Cy	52	25,88	—
3 HO	27	13,43	13,85
NaCy, PtCy + 3 Aq.	201	100,00	

* *Einfach-Cyanplatinlithium.* LiCy, PtCy + Aq. — Man zersetzt Einfach-Cyanplatinbaryum mit schwefelsaurem Lithion. Gut krystallisirendes Salz von milchweisser Farbe und blauem Flächenschiller. MARTIUS (*Gött. Diss.* 1860, 45).

* *Anderthalb-Cyanplatinlithium.* 2 LiCy, Pt^2Cy^3. — Wird wie die entsprechende Kaliumverbindung erhalten, der es sehr ähnlich ist. Muss wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser aus Weingeist krystallisirt werden. WESELSKY.

			WESELSKY	
2 Li	13	3,29	2,98	3,11
2 Pt	198	50,13	50,88	51,48
5 Cy	130	32,91	—	—
6 HO	54	13,67	13,17	13,25
2 LiCy, Pt^2Cy^3 + 6 Aq.	395	100,00		

* *Einfach-Cyanplatinlithiumkalium.* KaCy, PtCy + LiCy, PtCy + 6 Aq.? — Gelblich-grüne, zwei- und zweigliedrige Krystalle mit blauem Flächenschiller. SCHRÖTTER. (Ueber Krystallform s. Näheres: GRAILICH, *Krystallogr.-opt. Untersuch.*)

* *Einfach-Cyanplatinbaryum,* BaCy, PtCy. SCHAFARIK. Nach QUADRAT $Ba^6Pt^5Cy^{11}$ + 22 Aq. — Wird durch Kochen von Einfach-Cyanplatinkupfer mit Barytwasser, QUADRAT, oder durch Sättigen von Platinblausäure mit kohlensaurem Baryt, SCHAFARIK, oder endlich durch Kochen von Einfach-Cyanplatin mit Cyanbaryumlösung, MARTIUS, erhalten. Man vermischt eine kalte gesättigte Lösung von 100 Th. Einfach-Cyanplatinkalium vorsichtig mit 23 Th. Vitriolöl und darauf mit der zehnfachen Menge 80proc. Weingeist und etwas Vinäther. Nach einigen Stunden wird das schwefelsaure Kali abfiltrirt, das Filtrat auf 1/3 abdestillirt, mit Wasser vermischt und kochend mit kohlensaurem Baryt gesättigt. SCHAFARIK (*Wien. Acad. Ber.* 17, 57).

Citronengelbe, zwei- und eingliedrige Prismen (Näheres über Krystallform: Martius, *Gött. Diss.* 1860, 47) mit dunkellasurblauer Oberflächenfarbe. Sie werden bei 100° dunkelgelb und verlieren 2 At. Wasser, bei 150° unter Verlust des ganzen Wassers weiss. Sie lösen sich sehr leicht in kochendem, aber nur in 33 Th. kaltem Wasser.

			Schafarik	
Ba	69	26,95	26,24	26,74
Pt	99	38,67	37,87	38,68
2 Cy	52	20,32	—	—
4 HO	36	14,06	14,36	14,23
BaCy, PtCy + 4 Aq.	256	100,00		

* *Einfach-Cyanplatinbaryumkalium.* KCy, PtCy + BaCy, PtCy + x Aq. ? — Von Schrötter durch Zusammenkrystallisiren der Bestandtheile erhalten. Zwei- und eingliedrige, dem Einfach-Cyankaliumnatrium ähnliche Krystalle. Krystallmess. von Grailich s. *Krystallogr.-opt. Untersuch.*

* *Einfach-Cyanplatinstrontium.* SrCy, PtCy. — Wird am leichtesten durch Kochen von Einfach-Cyanplatinkupfer mit Strontianwasser erhalten und aus Weingeist krystallisirt. — Grosse, dicke, milchweisse, rhombische Tafeln mit zart violetter Oberflächenfarbe und grüner Fluorescenz. Werden über Schwefelsäure purpurviolett mit goldgrünem, metallischem Flächenschiller, bei 100° hellroth, dann ziegelfarben und bei 160° weiss und wasserfrei. Schafarik (*Wien. Acad. Ber.* 17, 57). Quadrat (*Ann. Pharm.* 63, 164). Ueber Krystallform vergl. Martius (*Gött. Diss.* 1860, 50).

			Schafarik, Mittel
Sr	44	18,33	18,35
Pt	99	41,25	40,79
2 Cy	52	21,67	—
5 HO	45	18,75	19,26
SrCy, PtCy + 5 Aq.	240	100.00	

Beim Verdampfen der absolut weingeistigen Lösung des wasserfreien weissen Salzes erhält man gelbliche Nadeln, welche wohl ein Salz mit geringerem Wassergehalt sind. Martius (*Gött. Diss.* 1860, 50).

* *Einfach-Cyanplatinstrontiumkalium.* KCy, PtCy + SrCy, PtCy + 4 Aq. — Durch Zusammenkrystallisiren gleicher Atome der Bestandtheile zu erhalten. Gelbe, zwei- und eingliedrige Krystalle mit blauem Flächenschiller, die bei 100° purpurroth, in höherer Temperatur erst orange, dann schwefelgelb, endlich unter Verlust alles Wassers weiss werden. Martius. (Krystallmess. von Martius, *Gött. Diss.* 51).

Einfach-Cyanplatincalcium. CaCy, PtCy. Schafarik. Nach Quadrat $Ca^6Pt^5Cy^{11} + 27 HO$. — Wird wie das Baryumsalz erhalten. Zeisiggrüne rhombische Prismen mit ausgezeichneter Fluorescenz. Werden beim Erwärmen unter Verlust des Krystallwassers zuerst rosenroth, dann weiss. Schafarik. Quadrat. (Ueber Krystallform siehe Martius, *Gött. Diss.* 51).

			Schafarik, Mittel
Ca	20	9 29	9,19
Pt	99	45,83	45,31
2 Cy	52	24,08	—
5 HO	45	20,83	20,89
CaCy, PtCy + 5 Aq.	216	100,00	

* *Einfach-Cyanplatincalciumammonium.* — Gelbe Krystalle mit blauvioletter Oberflächenfarbe. Krystallmess. von Grailich s. *Krystallogr.-opt. Untersuch.*

* *Einfach-Cyanplatincalciumkalium.* — Zwei- und eingliedrige, honiggelbe Krystalle mit blauer Oberflächenfarbe und grüner Fluorescenz. Krystallmess. von Grailich s. *Krystallogr.-opt. Untersuch.*

Einfach-Cyanplatinmagnium. — a. MgCy, PtCy + 7 HO. Nach Quadrat $Mg^5Pt^5Cy^{11}$ + 19 HO. — Man sättigt Platinblausäure bei Siedhitze mit kohlensaurem Baryt oder zerlegt die entsprechende Kalium-, besser die Baryum-Verbindung mit schwefelsaurer Magnesia und behandelt nach dem Eintrocknen mit Weingeist. Quadrat (*Ann. Pharm.* 63, 164 und 70, 300). Schafarik (*Wien. Acad. Ber.* 17, 57). — Blut- bis carminrothe, rosenförmig gruppirte, viergliedrige Prismen, deren Seitenflächen einen metallisch-grünen und deren Endflächen dunkellasurblauen Flächenschiller zeigen. Verwandelt sich schon bei 30—40° in das gelbe Salz „b“. Quadrat. Schafarik.

			Schafarik, Mittel	Werther
Mg	12	5,31	5,66	—
Pt	99	43,81	43,72	—
2 Cy	52	23,01	—	—
7 HO	63	27,87	25,12	27,47
MgCy, PtCy + 7 HO	226	100,00		

Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther.

b. MgCy, PtCy + 5 HO. Nach Weselsky MgCy, PtCy + 6 HO. — Entsteht aus „a“ bei 30—40°, oder wenn eine heiss gesättigte Lösung längere Zeit bei 45—50° steht, Weselsky, oder am schönsten, wenn eine gesättigte weingeistige Lösung langsam über Schwefelsäure verdunstet, Werther. — Citronengelbe, lange, tafelförmige, stark fluorescirende Prismen. Schafarik (*Wien. Akad. Ber.* 17, 57). Weselsky (*Wien. Akad. Ber.* 20, 282). Werther (*J. pr. Chem.* 76, 186).

c. MgCy, PtCy + 2 HO. — Entsteht aus „a“ und „b“ bei 150° und krystallisirt aus einer Auflösung von bei 130° getrocknetem Salz in 5 Th. kochendem absolutem Weingeist beim Erkalten in weissen, seideglänzenden Nadeln. Wird erst bei 200—230° völlig wasserfrei und orangegelb. Martius. Werther.

* *Anderthald-Cyanplatinmagnium.* 2 MgCy, Pt^2Cy^3 + 14 HO. — Wird durch Behandlung von Einfach-Cyanplatinmagnium mit Salpetersäure erhalten. Schwärzlich violette, sammtartige, mikroskopische Nadeln. Löslich in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist, unlöslich in Vinäther. Werden bei 100° grauviolett, bei 160° zeisiggrün und bei stärkerem Erhitzen weiss. Weselsky (*Wien. Akad. Ber.* 20, 282).

			Weselsky
2 Mg	24	5,02	5,34
2 Pt	198	41,43	42,35
5 Cy	130	27,19	—
14 HO	126	26,36	25,21
$2 MgCy, Pt^2Cy^3 + 14 HO$	478	100,00	

* *Einfach-Cyanplatinmagniumkalium.* KCy, PtCy + MgCy, PtCy + 7 HO. — Wurde von Hadow beim Verdampfen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia und Einfach-Cyanplatinkalium und Behandlung des Rückstandes mit schwachem Weingeist neben rothem Einfach-Cyanplatinmagnium erhalten. Blassrothe, ein- und eingliedrige Krystalle mit stahlblauer Oberflächenfarbe. Verliert bei 100° 5 Atome Wasser, den Rest erst in höherer Temperatur. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren. Hadow (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 106). Krystallmess. von Grailich s. dessen *krystallogr.-opt. Untersuch.*

* *Einfach-Cyanplatinlanthan.* LaCy, PtCy + 6 HO. — Man verdunstet eine Lösung gleicher Atome von schwefelsaurem Lanthanoxyd und Einfach-Cyanplatinbaryum im Wasserbade zur Trockne, zieht mit warmem Weingeist aus, löst den Abdampfrückstand in Wasser und krystallisirt. Glänzende, gelbe, zwei- und zweigliedrige Prismen mit blauem Flächenschiller. Verliert über Schwefelsäure 3 At. Wasser und wird scharlachroth, im Vacuum über Schwefelsäure weitere 2 Atome unter schmutzig-gelbbrauner Färbung. Aus starkem Weingeist erhält man farblose Krystalle mit geringerem Wassergehalt. Hält im Mittel 18,85 Proc. La und 38,77 Proc. Pt (Rechn. 18,46 La und 39,36 Pt). Czudnowicz (*J. pr. Chem.* 80, 31).

* *Einfach-Cyanplatincer.* CeCy, PtCy + 6 HO. — Wird wie die Lanthan-Verbindung dargestellt. Gelbe, stark fluorescirende Prismen mit lasurblauem Flächenschiller und zeisiggrünem Axenschimmer. Verliert über Schwefelsäure 3 At. Wasser, kann aber durch Erhitzen nicht unzersetzt wasserfrei erhalten werden. In weingeistiger Lösung entstehen weisse, weniger Wasser enthaltende Krystalle, die an der Luft gelb werden. Hält im Mittel 19,20 Proc. Ce und 38,20 Proc. Pt (Rechn. 18,3 Ce und 39,4 Pt). Czudnowicz (*J. pr. Chem.* 80, 16).

* *Cyanplatinalumium.* — Man verdampft eine gemischte Lösung von Einfach-Cyanplatinkalium und schwefelsaurer Thonerde zur Trockne, erschöpft mit starkem Weingeist und krystallisirt. Gelbe, sternförmig gruppirte Krystalle, die an der Luft rasch zerfliessen und grün werden und bei 100° sich rothbraun färben. Quadrat (*Ann. Pharm.* 63, 164). — Martius vermuthet, dass Quadrat's Cyanplatinalumium ein Kalium-Alumium-Doppelsalz gewesen ist, da die farblose Lösung, welche er durch Ausfällen von Einfach-Cyanplatinbaryum mit schwefelsaurer Thonerde erhielt, beim Verdampfen weisse Blättchen mit blauem Flächenschiller lieferte, während aus der Mutterlauge auf Zusatz von kohlensaurem Kali gelbes Salz krystallisirte. (*Gött. Diss.* 46).

* *Einfach-Cyanplatinkadmium.* CdCy, PtCy. — Man fällt Einfach-Cyanplatinkalium mit Chlorkadmium. Krystallinisches, gelblichweisses, blau schillerndes Pulver. Hält 25,88 Proc. Cd und 47,32 Pt (Rechn. 27,05 Proc. Cd und 47,82 Pt). Martius (*Gött. Diss.* 1860, 58; *Ann. Pharm.* 117, 376).

* *Einfach-Cyanplatinkadmium-Ammoniak.* $NH^3 + CdCy, PtCy + HO$. — Die Auflösung des Einfach-Cyanplatinkadmiums in wässrigem Ammoniak liefert beim Verdunsten grosse, weisse Nadeln. Halten 6,52 Proc. NH^3 und 4,30 HO (Rechn. 7,29 Proc. NH^3 und 3,86 HO). MARTIUS.

* *Einfach-Cyanplatinblei.* PbCy, PtCy. — Eine verdünnte Lösung von Einfach-Cyanplatinkalium wird durch Bleisalze kaum getrübt. Versetzt man aber eine kochend gesättigte Lösung mit einer gleichfalls heiss gesättigten Lösung von salpeter- oder essigsaurem Bleioxyd, so scheiden sich beim Erkalten kleine Kryställchen aus, die nach dem Trocknen ein gelblich-weisses, bläulich schimmerndes Krystallpulver darstellen. Wird beim Erwärmen erst gelblich, dann weiss und entwickelt in höherer Temperatur Cyangas unter Zurücklassung von Blei und Platinblei. Salpetersäure verwandelt in Anderthalb-Cyanplatinblei. MARTIUS (*Gött. Diss.* 55; *Ann. Pharm.* 117, 377).

			MARTITS
Pb	104	40,79	39,92
Pt	99	38,82	38,91
2 Cy	52	20,39	—
PbCy, PtCy	255	100,00	

* *Anderthalb-Cyanplatinblei.* $2 PbCy, Pt^2Cy^3 + 5 HO$? — Man versetzt ein Gemisch concentrirter kochender Lösungen von Einfach-Cyanplatinkalium und essigsaurem Bleioxyd allmälig mit 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Die beim Erkalten anschiessenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. — Lange, hellmennigrothe Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe. Wird bei 40° unter Verlust von 1 At. Wasser zinnoberroth, bei 60° kirschroth mit grünem metallischem Flächenschiller, in höherer Temperatur fleischroth und bei 200° endlich röthlich-weiss und wasserfrei. Aetzende und kohlensaure Alkalien verwandeln unter Abscheidung von Bleioxyd in Einfach-Cyanplatinalkalien. Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure entsteht ein dunkelblaues, noch nicht näher untersuchtes Pulver. MARTIUS (*Gött. Diss.* 69; *Ann. Pharm.* 117, 378).

* *Einfach-Cyanplatinkupfer.* CuCy, PtCy. — Der durch Fällen von Einfach-Cyanplatinkalium mit irgend einem Kupferoxydsalz entstehende grünlich-blaue, schwierig auszuwaschende Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein blaugrünes Pulver, welches bei Glühhitze erst dunkelgrün, dann unter Entwicklung von Cyangas braun, endlich schwarz wird. Mineralsäuren sind ohne Einwirkung, aber Alkalien und alkalische Erden zersetzen leicht unter Abscheidung von Kupferoxyd. Bei Behandlung mit Chlorgas erhielt SCHAFARIK glänzende, grüne, nicht näher untersuchte Krystalle. QUADRAT (*Ann. Pharm.* 63, 164). SCHAFARIK (*Wien. Akad. Ber.* 17, 57).

			SCHAFARIK		QUADRAT
Cu	22	17,49	—	—	17,30
Pt	99	54,10	55,98	54,09	54,20
2 Cy	52	28,41	—	—	28,03
CuCy, PtCy	183	100,00			99,53

* *Einfach-Cyanplatinkupfer-Ammoniak.* $2 NH^3 + CuCy, PtCy + HO$. — Die dunkellasurblaue Lösung von Einfach-Cyanplatinkupfer in wässrigem Ammoniak gibt beim langsamem Verdunsten grosse,

lasurblaue, in Wasser, Weingeist und Vinäther leicht lösliche Krystalle, welche an der Luft unter Verlust von Wasser und Ammoniak allmälig zu grünblauem Einfach-Cyanplatinkupfer zerfallen. Letztere Verbindung wird auch durch Säuren abgeschieden. QUADRAT (*Ann. Pharm.* 63, 164)

			QUADRAT
2 NH^3	34	15,08	13,31
Cu	32	14,06	13,55
Pt	99	43,75	43,09
2 Cy	52	23,07	23,90
HO	9	4,04	4,56
$2NH^3$ + CuCy, PtCy + HO	226	100,00	99,71

QUADRAT erhielt bei Anwendung von getrocknetem Einfach-Cyanplatinkupfer statt der grossen, lasurblauen Krystalle kleine hellblaue Nadeln von geringerem Ammoniakgehalt. Nach MARTIUS (*Gött. Diss.* 63) entstehen diese aber nur bei raschem Eindampfen der Lösung.

Einfach-Cyanplatinquecksilber. HgCy, PtCy. — Der beim Versetzen von Einfach-Cyanplatinkalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehende smalteblaue Niederschlag ist $Hg^2O,NO^5+5(HgCy, PtCy)+HO$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 73, 117). Durch Waschen mit heissem Wasser kann demselben nicht alles salpetersaure Quecksilberoxydul entzogen werden, wohl aber durch Erhitzen auf 200—250°. Reines Einfach-Cyanplatinquecksilber wird auch durch Ausfällen des Kaliumsalzes mit Einfach-Chlorquecksilber erhalten. Lässt 38,36—39,72 Poc. Pt (Rechn. 39,44 Proc. Pt). SCHAFARIK (*Wien. Akad. Ber.* 17, 57).

* *Anderthalb-Cyanrhodium.* Rh^2Cy^3. — Wird aus einer concentrirten Lösung von Anderthalb-Cyankalium durch Säuren, insbesondere auch durch concentrirte Essigsäure, als purpurrothes Pulver abgeschieden. Lässt beim Glühen metallisches Rhodium. Wird von Säuren nur schwer angegriffen. Löst sich leicht in wässrigem Cyankalium. Lässt 54,94 Proc. Rh (Rechn. 57,14 Proc. Rh). MARTIUS (*Gött. Diss.* 34).

* *Anderthalb-Cyanrhodiumkalium.* 3 KCy, Rh^2Cy^3. — Man schmilzt Rhodiumsalmiak mit Cyankalium zusammen oder glüht Rhodium mit gelbem Blutlaugensalz. Krystallisirt zwei- und eingliedrig. Säuren fällen Anderthalb-Cyanrhodium. CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat 1854; *Ann. Pharm.* 63, 334).

			CLAUS, Mittel
3 K	117	31,03	31,37
2 Rh	104	27,59	27,79
6 Cy	156	41,38	—
3 KCy, Rh^2Cy^3	377	100,00	

Iridblausäure. 3 HCy, Ir^2Cy^3. — Wenn man Anderthalb-Cyaniridiumbaryum vorsichtig mit Schwefelsäure fällt und die concentrirte Lösung mit Vinäther auszieht, so hinterlässt dieser beim Verdunsten schöne kleine Krystallkrusten der Verbindung. Röthet Lackmus stark. Bleibt noch bei 300° weiss, wird dann gelb und unter Entwicklung von Blausäure dunkelgrün. *Salzsäure* erzeugt in der wässrigen Lösung einen hellgrünen Niederschlag (Ir^2Cy^3?). *Wasser* löst leicht, noch

leichter *Weingeist*, aber *Vinäther* schwierig. Lässt beim Glühen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul 54,10 Proc. Ir (Rechn. 55,46 Proc. Ir). MARTIUS (*Gött. Diss.* 28; *Ann. Pharm.* 117, 369).

* *Anderthalb-Cyaniridiumkalium.* 3 KCy, Ir^2Cy^3. — RAMMELSBERG's Einfach-Cyaniridkalium; vergl. IV. 445. Wird sehr rein durch Zersetzen der entsprechenden Kupferverbindung mit Kali erhalten und kann auch aus dem Baryumsalz mit Vortheil dargestellt werden. Krystallisirt zwei- und zweigliedrig. MARTIUS (Krystallmess. von MARTIUS: *Gött. Diss.* 30). Fällt Quecksilberoxydul-, Zinkoxyd- und Eisenoxydulsalze weiss, Eisenoxydsalze hellgelb, Kupferoxydsalze himmelblau. CLAUS (*Beiträge etc.*)

			CLAUS, Mittel	MARTIUS
3 K	117	24,84	24,90	—
2 Ir	198	42,04	41,80	41,49
6 Cy	156	33,12	—	—
3 KCy, Ir^2Cy^3	471	100,00		

* *Anderthalb-Cyaniridiumbaryum.* 3 BaCy, Ir^2Cy^3. — Durch Behandlung der Kupferverbindung mit Barytwasser. Bei Anwendung von platinhaltendem Anderthalb-Cyaniridkupfer krystallisirt nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure zuerst Einfach-Cyanplatinbaryum, dann das Iridsalz. — Grosse, ein- und eingliedrige Krystalle, die an der Luft rasch zu einem noch 6 At. Wasser haltenden weissen Pulver zerfallen. Bei 100° geht alles Wasser fort. Säuren und Chlor zersetzen nur unvollständig. Löslich in Weingeist und besonders leicht in Wasser. MARTIUS (*Gött. Diss.* 31; *Ann. Pharm.* 117, 371).

			MARTIUS
3 Ba	205,5	28,50	28,14
2 Ir	198	27,44	27,32
6 Cy	156	21,62	—
18 HO	162	22,44	22,14
3 BaBy, Ir^2Cy^3 + 18 HO	721,5	100,00	

* *Ruthenblausäure.* 2 HCy, RuCy. — Wird aus der Lösung des Cyanrutheniumkaliums dnrch Salzsäure und Vinäther gefällt. Weisse, perlglänzende Blättchen von stark saurem, etwas schrumpfendem Geschmack. Sie werden an der Luft schwach bläulich. Wasser und Weingeist lösen leicht. Lässt 39,20—39,37 Proc. Ru (Rechn. 39,39 Proc. Ru). CLAUS (*Ann. Pharm.* 63, 334).

* *Cyanrutheniumkalium.* 2 KCy, RuCy + 3 HO. — Man schmelzt 1 Th. Chlorrutheniumammonium mit 1 1/2 Th. gepulvertem Cyankalium 10—15 Minuten in einem Porcellantiegel und löst die Schmelze in 2 1/2 Th. kochendem Wasser. Beim Erkalten werden farblose, viergliedrige Tafeln erhalten. Diese krystallisiren in allen Verhältnissen mit dem isomorphen Einfach-Cyaneisenkalium zusammen. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist. Beim Erhitzen mit Salzsäure entweicht Blausäure, und es scheidet sich ein tief violettblauer, aus Cyanruthenium und etwas Cyankalium bestehender Niederschlag aus. Chlorgas färbt die Lösung braungelb. CLAUS.

			Claus	
2 K	78	33,19	33,03	33,54
Ru	52	22,14	22,26	22,10
3 Cy	78	33,19	—	—
3 HO	27	11,48	11,44	11,55
2 KCy, RuCy + 3 HO	235	100,00		

* *Cyanosmium.* OsCy. — Wird bei längerem Kochen aller Cyanosmiumdoppelsalze mit concentrirter Salzsäure als dunkelvioletter Niederschlag erhalten. Martius (*Gött.Diss.* 1860, 15; *Ann.Pharm.* 117, 361).

* *Osmiumblausäure.* 2 HCy, OsCy. — Man vermischt in einem hohen verschliessbaren Cylinder eine kalt gesättigte Lösung von Cyanosmiumkalium mit dem gleichen Maass rauchender Salzsäure. Die nach tüchtigem Schütteln sich in weissen Schüppchen ausscheidende Säure wird auf einem vorher durch Salzsäure von Eisen befreitem Filter gesammelt, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen und durch Lösen in Weingeist und Ueberschichtung mit Vinäther umkrystallisirt. — Kleine, glänzende, drei- und einaxige Säulen von saurem, metallischem Geschmack. Die trockne Säure ist luftbeständig, im feuchten Zustande aber zerfällt sie an der Luft in Blausäure und eine blaue Substanz (OsCy?). Sie wird von Wasser und Weingeist leicht gelöst, aber aus diesen Lösungen schon durch wenig Vinäther wieder gefällt. Lässt 55,35 Proc. Os (Rechn. 55,44 Proc. Os). Martius.

* *Cyan-Osmiumkalium.* 2 KCy, OsCy. — Man schmelzt Chlorosmiumammonium mit Cyankalium und verfährt wie beim Cyan-Rutheniumkalium. Claus. — Man löst 1 Th. reine Osmiumsäure in der kleinsten Menge concentrirter Kalilauge, versetzt mit 1 1/4 Th. Cyankalium, verdampft vorsichtig zur Trockne und calcinirt die grünlich-schwärzliche Salzmasse im bedeckten Porcellantiegel bei gelinder Hitze, bis sie weiss geworden. Beim Erkalten der mit möglichst wenig kochendem Wasser bereiteten Lösung schiessen grosse Krystallplatten an, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Martius. — Feine, gelbe Blättchen des zwei- und einaxigen Systems, isomorph mit dem Einfach-Cyaneisenkalium und in optischer Beziehung dieselben Abnormitäten wie dieses zeigend (Näheres: Martius, *Gött. Diss.* 19). Das wasserfreie Salz ist weiss und schmilzt bei Luftabschluss in Rothglühhitze unter Gasentwicklung und Ausscheidung von Osmium. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft wird Osmiumsäure entwickelt. Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht unter starker Gasentwicklung eine Lösung, die vielleicht eine Nitro-Cyanosmiumverbindung enthält. Durch Behandlung mit Chlor und anderen oxydirend wirkenden Mitteln konnte keine dem rothen Blutlaugensalz entsprechende Verbindung erhalten werden. Martius.

			Claus	Martius
2 K	78,0	27,61	28,34	—
Os	99,5	35,23	33,70	33,62
3 Cy	78,0	27,61	—	—
3 HO	27,0	9,55	9,50	9,65
2 KCy, OsCy + 3 HO	282,5	100,00		

* *Cyan-Osmiumbaryum.* 2 BaCy, OsCy. — Man kocht den in Eisenoxydlösungen durch Cyanosmiumkalium entstehenden violettblauen Niederschlag mit Barytwasser, befreit das Filtrat vom ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt und verdampft die tiefgelbe Lösung langsam über Schwefelsäure zur Krystallisation. Röthlich-gelbe, durchsichtige, vierseitige, rhombische Prismen, welche luftbeständig sind, aber bei 50—60° unter Verlust alles Wassers zu einem gelben Pulver zerfallen. Leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist. MARTIUS.

			MARTIUS
2 Ba	138,0	37,35	37,57
Os	99,5	26,93	—
3 Cy	78,0	21,11	—
6 HO	54,0	14,61	14,90
2 BaCy, OsCy + 6 HO	369,5	100,00	

* *Cyan-Osmiumbaryumkalium.* 2 KCy, OsCy + 2 BaCy, OsCy + 6 HO. — Scheidet sich aus einer Mischung concentrirter kochender Lösungen von 1 Th. Chlorbaryum und 2 Th. Cyan-Osmiumkalium beim Erkalten in deutlichen Krystallen ab. Hellgelbe Rhomboëder, die an der Luft zu einem gelben Pulver verwittern und bei 100° alles Wasser verlieren. Kaltes Wasser löst schwer, kochendes leicht. Hält 22,0 Proc. Ba und 8,6 HO (Rechn. 22,08 Proc. Ba und 8,63 HO). MARTIUS.

* *Anderthalb-Cyaneisenosmium.* $2 Fe^2Cy^3, 3 OsCy + x HO$? — Cyanosmiumkalium erzeugt in Eisenoxydlösungen einen schön violettblauen Niederschlag, und der in Eisenoxydullösungen entstehende hellblaue Niederschlag, nimmt bei Behandlung mit Salpetersäure dieselbe Farbe an. Das durch Trocknen bei 100° dargestellte gleichfarbige, metallisch schimmernde Pulver enthält noch ziemlich viel Wasser, welches nicht ohne Zersetzung entfernt werden kann. MARTIUS.

Cyan-Osmiumkalium fällt *Kupferoxydsalze* rothbraun, *Silber-, Blei-* und *Quecksilberoxydulsalze* weiss und krystallinisch, *Zink-* und *Kadmiumsalze* weiss und gallertartig. MARTIUS.

* Nitroprussid-Verbindungen. (IV. 445.)

PLAYFAIR (1849). *Phil. Trans.* (1849) 2, 477; *N. Phil. Mag. J.* 36, 197, 271 und 348; *J. pr. Chem.* 50, 36; *Ann. Pharm.* 74, 317.

Nitroprussides, PLAYFAIR. *Nitroferridcyan-Verbindungen*, GERHARDT. *Nitroferrocyan-Verbindungen.*

PLAYFAIR leitete aus seinen Analysen für die Nitroprusside die Formel $Fe^5Cy^{12}N^3O^3 + 5 R$ ab, obgleich er die bald darauf von KYD (*Ann. Pharm.* 74, 340) auch für das Nitroprussidnatrium experimentell bestätigte einfachere Formel $Fe^2Cy^5NO + 2 R$ für wahrscheinlicher hielt. Gegenwärtig ist die von GERHARDT (*Laur.* u. *Gerh. C. R.* 1850, 147) vorgeschlagene, gleich einfache und besser sowohl zu den Analysen als zu dem chemischem Verhalten dieser Verbindungen passende Formel $Fe^2Cy^5NO^2 + 2 R = 2 RCy + Fe^2Cy^3NO^2$ fast allgemein angenommen.

Bildung. 1. Durch Einwirkung von Stickoxyd auf Einfach- oder Anderthalb-Eisenblausäure. PLAYFAIR. — $4(2 HCy, FeCy) + NO^2 = 2(3 HCy, Fe^2Cy^3) + 2 HO + N$. — $3 HCy, Fe^2Cy^3 + NO^2 = 2 HCy, Fe^2Cy^3NO^2 + C^2NH$. Bei Annahme der Formeln von PLAYFAIR und KYD gestaltet sich die letztere Gleichung folgendermassen: $3 HCy, Fe^2Cy^3 + NO^2 = 2 HCy, Fe^2Cy^3NO + C^2N + HO$.

2. Bri Behandlung von Blutlaugensalz (1 Th.) mit chlorsaurem Kali (2—3 Th.) und verdünnter Salzsäure, bei Einwirkung von wässriger unterchloriger Säure auf Blutlaugensalz bei 33—43°, sowie endlich beim Stehen einer gemischten wässrigen Lösung von Blutlaugensalz und chlorsaurem Kali im Sonnenlicht. E. W. DAVY (*N. Phil. Mag. J.* 6, 11). — 3. Bei Behandlung einer frisch bereiteten Mischung von salpetrigsaurem Kali und Anderthalb-Chloreisen mit Cyankalium in der Siedhitze oder der Nitrosulfurete ROUSSIN's mit Cyankalium oder Cyanquecksilber. ROUSSIN (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 285; *Ann. Pharm.* 107, 120).

Nitroprussidwasserstoff. — Man zersetzt das Silber- oder Baryumsalz mit der genau erforderlichen Menge Salzsäure, resp. Schwefelsäure und verdunstet die stark saure, dunkelrothe, bald unter Entwicklung von Blausäure entweder Eisenoxyd abscheidende oder ein Eisenoxydsalz in Lösung haltende Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure. — Dunkelrothe, leicht zerfliessliche, stets mit etwa 2—3 Proc. eines fremden Körpers (Cyaneisen, PLAYFAIR) verunreinigte Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist und Vinäther. PLAYFAIR.

Bei 100° getrocknet			PLAYFAIR, Mittel
10 C	60	25,43	24,80
6 N	84	35,59	36,73
4 H	4	1,69	1,72
4 O	32	13,56	—
2 Fe	56	23,73	23,74
$2HCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 2HO$	236	100,00	

Nach PLAYFAIR = $Fe^5Cy^{12}N^3O^3, H^5 + 6HO$.

Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Verbindung hält 23,32—23,48 Proc. C, 2,03—2,07 H und 21,92—22,07 Fe. PLAYFAIR.

Ueber das Verhalten gegen Schwefelalkalien siehe Nitroprussidnatrium.

Nitroprussidwasserstoff-Ammoniak oder *Nitroprussidammonium.* — Nitroprussideisen wird durch Ammoniak unter Abscheidung von Eisenoxyd und Entwicklung von etwas Stickstoff zersetzt. Beim Verdunsten der rothen Lösung im Vacuum erhält man ein nur schwierig krystallisirendes Salz, welches sich selbst beim Trocknen im Vacuum bläut und daher nicht analysirt werden konnte. Wird die Lösung erhitzt, so scheidet sich Berlinerblau ab, und das Filtrat gibt beim Verdunsten in gelinder Wärme grosse, dunkelrothe, zwei- und zweigliedrige Krystalle. (Näheres über Krystallf. von MILLER s. *Ann. Pharm.* 74, 335). Diese sind etwas zerfliesslich und sehr löslich in Wasser. Verlieren bei 100° 15,09—16,94 Proc. HO und halten bei 100° getrocknet 13,87 Proc. NH^4 (Rechn. für $2NH^4Cy, Fe^2Cy^3NO^2 + 5Aq. = 15,15$ Proc. HO und für $2NH^4Cy, Fe^2Cy^3NO^2 = 14,24$ NH^4). PLAYFAIR.

Bei 100° getrocknet			PLAYFAIR, Mittel
10 C	60	23,81	22,69
8 N	112	44,44	45,98
8 H	8	3,18	3,19
2 O	16	6,35	—
2 Fe	56	22,22	22,08
$2NH^4Cy, Fe^2Cy^3NO^2$	252	100,00	

Nach Playfair $Fe^5Cy^{12}N^3O^3, 5NH^4 + 2HO + 12Aq$,
Verhalten gegen Schwefelalkalien s. Nitroprussidnatrium.

Nitroprussidkalium. — a. Neutrales. — Man sättigt die durch Behandlung von Blutlaugensalz mit Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit und verfährt ganz wie bei der Darstellung des Nitroprussidnatriums (s. dieses), oder man zerlegt Nitroprussidkupfer mittelst Kali mit der Vorsicht, dass ersteres im Ueberschuss bleibt. Playfair. Die auf dem ersten Wege erhaltene, mit Salpeter verunreinigte Flüssigkeit verdampft man vortheilhaft zur Trockne und erschöpft den Rückstand mit Weingeist oder Aetherweingeist. Der filtrirte Auszug scheidet beim freiwilligen Verdunsten rubinrothe Prismen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren fast rein sind. Enz (*Pharm. Viertelj.* 2, 239). — Scheidet sich leicht amorph aus und krystallisirt nur schwierig in zwei- und eingliedrigen, dunkelrothen Krystallen. (Näheres über Krystallf. von Miller s. *Ann. Pharm.* 74, 327). Ist etwas zerfliesslich und wird am Licht grünlich. Löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser von 16° und wird durch Weingeist aus dieser Lösung nicht gefällt. Beim Aufbewahren in wässriger Lösung scheidet sich Berlinerblau aus. Wasserstoff, Chlor und schweflige Säure wirken in der Kälte nicht ein. — Die Krystalle verlieren bei 100° im Mittel 11,73 Proc. HO (Rechn. für $2KCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 4Aq.$ = 10,89 Proc. HO). Playfair.

Bei 100° getrocknet			Playfair, Mittel
10 C	60	20,38	19,63
6 N	84	28,53	—
2 O	16	5,43	—
2 K	78,4	26,64	26,41
2 Fe	56	19,02	19,06
$2KCy, Fe^2Cy^3NO^2$	294,4	100,00	

Nach Playfair = $Fe^5Cy^{12}N^3O^3, 5K + 3HO + 10Aq.$
Verhalten gegen Schwefelalkalien s. Nitroprussidnatrium.

b. Basisches. — Versetzt man die wässrige Lösung des neutralen Nitroprussidkaliums mit dem doppelten Maass Weingeist, so gibt Kali einen gelben, flockigen Niederschlag. Dieser bildet, nachdem er mit Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet ist, ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, stets entweder mit Nitroprussidkalium oder mit Kali verunreinigt. Löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. Bläut geröthetes Lackmus stark. Die wässrige Lösung scheidet beim Verdunsten im Vacuum Eisenoxyd ab unter Entwicklung eines Schwefelsäure roth färbenden Gases. Wird gekocht, so tritt völlige Zersetzung ein unter Bildung von Eisenoxyd, Einfach-Cyaneisenkalium, salpetrigsaurem Kali und Spuren von oxalsaurem Kali. Beim Erhitzen im Röhrchen entweichen Stickoxyd und Ammoniak, und der schwarze Rückstand gibt an Wasser alkalisch reagirendes Einfach-Cyaneisenkalium ab. Fällt Bleisalze hellgelb, Eisensalze gelblichbraun und Kupfersalze braun. Säuren regeneriren daraus neutrales Nitroprussidkalium. Playfair.

			Playfair, Mittel
10 C	60	14,76	14,96
6 N	84	20,64	—
2 H	2	0,49	0,80
6 O	48	11,80	—
4 K	156,8	38,54	36,57
2 Fe	56	13,77	13,72
$2KCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 2KO,HO$	406,8	100,00	

Nach Playfair = $Fe^5Cy^{12}(NO)^3K^5 + 4KO + 8HO.$

Nitroprussidnatrium. — *Darstellung.* 1. Man behandelt gelbes Blutlaugensalz mit Salpetersäure in der Wärme bis zum Aufhören der Gasentwicklung, trennt den beim Erkalten sich ausscheidenden Salpeter von der Mutterlauge, sättigt diese mit kohlensaurem Natron und verdampft zur Krystallisation. Auf 2 At. Blutlaugensalz wendet man 5 At. mit ihrem gleichen Maass Wasser verdünnter käuflicher Salpetersäure an. Die unter lebhafter Entwicklung von Cyan, Stickstoff, Stickoxyd und Kohlensäure enstehende kaffeebraune Lösung wird im Wasserbade erwärmt, bis Eisenvitriol nicht mehr blau, sondern dunkelgrün oder bläulich fällt. Nachdem der beim Erkalten herauskrystallisirende Salpeter getrennt und die Mutterlauge mit kohlensaurem Natron gesättigt ist, wird zum Sieden erhitzt und der sich ausscheidende grüne oder braune Niederschlag abfiltrirt. Verdunstet man das dunkelrothe Filtrat nun auf dem Sandbade, so scheiden sich während des Concentrirens aus der heissen Flüssigkeit grosse Krystalle des Salzes aus, während der Rest des Salpeters gelöst bleibt. Sie werden aus Wasser umkrystallisirt. Playfair. — Man erwärmt 1 Th. Blutlaugensalz mit 2 Th. Salpetersäure, die zuvor mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wurde, bis zur Beendigung der Gasentwicklung, sättigt in der Wärme genau mit kohlensaurem Natron, filtrirt, verdampft bis weisse Krystalle an der Oberfläche entstehen, versetzt mit dem gleichen Maass Weingeist (Schafarik empfiehlt die 3—4fache Menge 80proc. Weingeists, *J. pr. Chem.* 90, 19) und filtrirt nach einmaligem Aufkochen vom ausgeschiedenen Salpeter ab. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten krystallisirt reines Nitroprussidnatrium. Roussin (*J. chim. méd.* 1852, 321). — Man nimmt auf 4 Th. Blutlaugensalz nur $5\frac{1}{2}$ Th. käuflicher Salpetersäure, verfährt sonst nach Playfair's Angabe, concentrirt aber die vom Salpeter getrennte Mutterlauge so lange durch Verdunsten, als noch Salpeter herauskrystallisirt und sättigt erst dann mit kohlensaurem Natron. Filtrirt man den entstehenden blauen Niederschlag ab und überlässt der freiwilligen Verdunstung, so wird sogleich reines Salz erhalten. A. Overbeck (*N. Br. Arch.* 72, 270). — 2. Man zerlegt Nitroprussidkupfer oder -Eisen durch wässriges kohlensaures oder ätzendes Natron und krystallisirt das Filtrat. Playfair. Das aus 4 Th. Blutlaugensalz erhaltene Nitroprussidkupfer erfordert nur $\frac{1}{5}$—$\frac{1}{4}$ Th. wasserfreies Natron, da eine gewisse Menge des ersteren der Zersetzung entgeht, indem es mit Kupferoxyd und Nitroprussidnatrium eine unlösliche Verbindung bildet. Man erhält daher nur $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Blutlaugensalzes an Nitroprussidnatrium, und zwar im Allgemeinen um so mehr, je weniger man bei der Zersetzung des Kupfersalzes erwärmt und je verdünnter das Natron angewandt wird. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 1, 385).

Rubinrothe, zwei- und zweigliedrige (nach Miller zwei- und eingliedrige, *Ann. Pharm.* 74, 328) Krystalle. Rammelsberg. (Näheres über Krystallf. s. *Pogg.* 87, 107 und Rammelsberg, *Handb. d. kryst. Ch.* 226). — Ist nicht zerfliesslich und löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 16°, viel reichlicher in kochendem Wasser. Geringere Löslichkeit scheint es bei dazwischen liegenden Temperaturen zu besitzen. — Verändert sich bei 100° nicht. Playfair.

			Playfair aus *Blutlaugensalz* Mittel	Playfair aus *Eisensalz* Mittel	Playfair aus *Kupfersalz* Mittel	Kyd Mittel
10 C	60	20,13	19,92	19,75	19,34	20,54
6 N	84	28,19	28,79	—	27,78	29,35
4 H	4	1,34	1,38	1,57	1,53	1,32
6 O	48	16.11	—	—	—	—
2 Na	46	15,44	15,85	15,92	15,76	15,42
2 Fe	56	18,79	19,54	19,75	19,40	19,70
$2NaCy,Fe^2Cy^3NO^2 + 4HO$	298	100,00				

Nach PLAYFAIR = $Fe^5Cy^{12}(NO)^3, 5Na + 10HO$; nach KYD = $2NaCy, Fe^2Cy^3NO + 4HO$.

Zersetzungen. 1. Die wässrige Lösung entwickelt im *Sonnenlicht* Stickoxyd. A. OVERBECK (*Pogg.* 87, 110). — 2. *Hydrothion* fällt aus wässrigem Nitroprussidnatrium (so wie aus den Lösungen der übrigen löslichen Nitroprusside) Berlinerblau. Zugleich entsteht Einfach-Cyaneisennatrium und eine eigenthümliche Verbindung. PLAYFAIR. — Sättigt man die wässrige Lösung mit Hydrothion, erhitzt darauf zum Sieden, filtrirt und verdampft zur Trockne, so entzieht Weingeist oder Vinäther dem Rückstande Eisen-Binitrosulfuret = $Fe^3HS^5(NO^2)^2$. ROUSSIN (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 285). — 3. *Kali* färbt die rothe Lösung gelbroth. PLAYFAIR. Beim Kochen damit entstehen Stickstoff, Eisenoxyd, salpetrigsaures Kali und gelbes Blutlaugensalz. GENTELE (*J. pr. Chem.* 74, 199). — 4. Beim Zusammentreffen mit *alkalischen Schwefelmetallen* entsteht eine prächtige, aber sehr unbeständige Purpurfärbung. (Vergl. IV. 371). Versetzt man concentrirtes wässriges Nitroprussidnatrium (alle löslichen Nitroprusside verhalten sich ähnlich) mit dem 5—6fachen Volum Weingeist und fügt dann weingeistiges Einfach-Schwefelnatrium hinzu, so scheiden sich Oeltropfen aus, die sich nach wiederholtem Waschen mit Weingeist bei möglichst schnellem Trocknen im Vacuum gewöhnlich in ein schmutzig-grünes Pulver, seltner, wenn keine Zersetzung erfolgte, in eine schön blaue, in Wasser unter Purpurfärbung vollständig lösliche Masse verwandeln. PLAYFAIR.

			PLAYFAIR, Mittel	PLAYFAIR's Berechnung		
10 C	60	18,8	17,26	24 C	144	17,86
6 N	84	26,3	—	15 N	210	26,05
2 H	2	0,6	0,74	3 H	3	0,74
4 O	32	10,1	—	9 O	72	8,97
S	16	5,0	5,71	3 S	48	5,95
3 Na	69	21,6	22,60	8 Na	184	23,07
2 Fe	56	17,6	16,84	5 Fe	140	17,36
$2NaCy,Fe^2Cy^3NO^2$ +NaS+2HO	319	100,00		$Fe^5Cy^{12}(NO)^3$,5Na +3NaS+6HO	801	100,00

Die purpurblaue Lösung gibt mit Eisenoxydulsalzen einen ähnlich gefärbten, beim Auswaschen sich zersetzenden Niederschlag. Sie fällt Bleisalze bräunlich gelb, Kupfersalze braun. Beim Aufbewahren wird sie erst roth, dann scheidet sich unter Entwicklung von etwas Ammoniak, Blausäure und Stickstoff ein brauner, aus Eisenoxyd und Schwefel bestehender Niederschlag aus, und in Lösung sind nun Einfach-Cyaneisennatrium, Schwefelcyannatrium und salpetrigsaures Natron. Beim Kochen erfolgt diese Zersetzung augenblicklich. PLAYFAIR. — 5. Nitroprussidnatrium und die anderen löslichen Nitroprusside fällen *Nickelsalze* schmutzig weiss, *Kobaltsalze* fleischfarben, *basische Bleisalze* in concentrirter Lösung weiss. Neutrale Bleisalze, sowie Zink-, Zinn-, Eisenoxyd- und Quecksilberoxydsalze werden nicht gefällt. PLAYFAIR.

Nitroprussidbaryum. — Man behandelt Nitroprussidkupfer mit nicht überschüssigem wässrigem Baryt und verdunstet das Filtrat im Vacuum. Dunkelrothe, viergliedrige Krystalle. (Näh. über Krystallf. von MILLER s. *Ann. Pharm.* 74, 329). Leicht löslich in Wasser. Das krystallisirte Salz verliert bei 100° 14,92 — 15,23 Proc. HO (Rechn. für $2BaCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 4HO + 8Aq.$ = 15,61 HO). PLAYFAIR.

Bei 100° getrocknet			Playfair, Mittel
10 C	60	15,41	14,99
6 N	84	21,58	—
4 H	4	1,07	1,41
6 O	48	12,33	—
2 Ba	137,2	35,24	34,62
2 Fe	56	14,37	14,10



$2\,BaCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 4\,HO$ 389,2 100,00

Nach Playfair $Fe^5Cy^{12}(NO)^3, 5\,Ba + 15\,HO + 20\,Aq$.

Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen einen eisenoxydähnlichen, barythaltigen Niederschlag ab. Aus dem Filtrat krystallisirt ein Salz von gleicher Form und gleichen Eigenschaften, aber ein wenig grösserem Eisengehalt, herrührend wahrscheinlich von einer Verunreinigung mit etwas Cyaneisen. Playfair.

Nitroprussidcalcium. — Das Eisen- oder Kupfersalz wird mit Kalkmilch zersetzt und die Lösung in gelinder Wärme krystallisirt. — Dunkelrothe, zwei- und eingliedrige Krystalle. (Näh. über Krystallf. von Miller s. *Ann. Pharm.* 74, 335). Sehr löslich in Wasser. Verliert bei 100° 17,85 Proc. HO (Rechn. für $2\,CaCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 2\,HO + 6\,Aq. = 16,46$ Proc. HO). Playfair.

Bei 100° getrocknet			Playfair
10 C	60	21,90	21,47
6 N	84	30,65	—
2 H	2	0,73	1,09
4 O	32	11,68	—
2 Ca	40	14,60	14,14
2 Fe	56	20,44	21,09



$2\,CaCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 2\,HO$ 274 100,00

Nach Playfair $= Fe^5Cy^{12}(NO)^3, 5\,Ca + 5\,HO + 15\,Aq$.

Nitroprussidzink. — Wird durch Fällung von wässrigem Nitroprussidnatrium mit Zinkvitriol als lachsfarbiger Niederschlag erhalten. Bei langsamer Bildung, z. B. durch Einwirkung von Salzsäure und Zink auf Nitroprussidnatrium dargestellt, ist es tief orangegelb. Löst sich wenig in kaltem, etwas reichlicher in warmem Wasser. Playfair.

			Playfair
10 C	60	21,39	20,53
6 N	84	29,96	—
2 O	16	5,71	—
2 Zn	64,4	22,96	22,26
2 Fe	56	19,98	20,07 (0,39 H)



$2\,ZnCy, Fe^2Cy^3NO^2$ 280,4 100,00

Nach Playfair $= Fe^5Cy^{12}(NO)^3, 5\,Zn + 2\,HO$.

Nitroprussideisen. — Man fällt Nitroprussidnatrium mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Lachsfarbiger, in Wasser, besonders in mit Salpetersäure angesäuertem, nicht ganz unlöslicher Niederschlag. Das bei 32° getrocknete Salz verlor bei 100° 20,26—21,30 Proc. HO (Rechn. für $2\,FeCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 2\,HO + 8\,Aq. = 19,89$ HO). Playfair.

	Bei 100° getrocknet		Playfair, Mittel
10 C	60	20,69	19,96
6 N	84	28,96	29,28
2 H	2	0,69	1,18
4 O	32	11,03	—
4 Fe	56	38,63	38,19
$2\,FeCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 2\,HO$	290	100,00	

Nach Playfair = $Fe^5Cy^{12}(NO)^3, Fe^5 + 8\,HO + 20\,Aq.$

Nitroprussidkupfer. — Durch Fällung löslicher Kupferoxydsalze mittelst Nitroprussidnatrium. — Blass grauer, am Lichte schiefergrau werdender Niederschlag. In Wasser und Weingeist unlöslich, in heissem Wasser kaum löslich. Bei Einwirkung ätzender Alkalien entsteht zuerst braunes basisches Nitroprussidmetall. Das bei 38° getrocknete Salz verlor bei 100° 9,92 — 11,42 Proc. HO (Rechn. für $2\,CuCy, Fe^2Cy^3NO^2 + 4\,Aq.$ = 11,40 HO). Playfair.

	Bei 100° getrocknet		Playfair, Mittel
10 C	60	21,46	21,25
6 N	84	30,04	30,32
2 O	16	5,72	—
2 Cu	63,6	22,75	22,79
2 Fe	56	20,03	20,45
$2\,CuCy, Fe^2Cy^3NO^2$	279,6	100,00	

Nach Playfair = $Fe^5Cy^{12}(NO)^3, Cu^5 + HO + 10\,Aq.$

Nitroprussidsilber. — Man fällt salpetersaures Silberoxyd mit Nitroprussidnatrium. — Fleischfarbner bis schwach röthlich-gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Weingeist und Salpetersäure. Salzsäure zerlegt unter Bildung von Chlorsilber und Nitroprussidwasserstoff. Die kalte ammoniakalische Lösung scheidet allmälig weisse Krystalle einer Ammoniak-Verbindung ab, welche durch Wasser rasch in Ammoniak und Nitroprussidsilber gespalten wird. Beim Kochen zersetzt wässriges Ammoniak das Nitroprussidsilber. Gibt bei 100° getrocknet noch 1,58 — 1,62 Proc. erst in höherer Temperatur fortgehendes Wasser aus. Playfair.

			Playfair, Mittel
10 C	60	13,89	13,29
6 N	84	19,44	19,28
2 O	16	3,70	—
2 Ag	216	50,00	50,13
2 Fe	56	12,97	13,03 (0,26 H)
$2\,AgCy, Fe^2Cy^3NO^2$	432	100,00	

Nach Playfair = $Fe^5Cy^{12}(NO)^3, 5\,Ag + 2\,HO.$

Cyansäure. C^2NH, O^2. (IV. 445.)

$\left.\begin{matrix}C^2N\\H\end{matrix}\right\}O^2$ oder $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Bildung. 11. Bei der electrolytischen Zersetzung von wässrigem Cyankalium. Kolbe (*Ann. Pharm.* 64, 236). — 12. Beim Erwärmen von Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure. Weltzien (*Ann. Pharm.* 107, 219).

Verbindungen. A[b]. Mit den *Alkoholen.* — Weingeist und Holzgeist verschlucken Cyansäuredampf unter Bildung von Allophanestern. LIEBIG und WÖHLER (*Ann. Pharm.* 58, 260 und 59, 291). Ebenso verhalten sich Glycolalkohol und Glycerin. BAEYER (*Ann. Pharm.* 114, 156).

C. Mit *Salzbasen* zu *cyansauren Salzen.* — Die cyansauren Salze verwandeln sich bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in höherer Temperatur unter Freiwerden von Kohlensäure in Schwefelcyanmetalle. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 34, 175).

Cyansaures Kali. C^2NK, O^2. — *Darstellung.* 10. Man schmelzt 8 Th. Blutlaugensalz und 3 Th. kohlensaures Kali, versetzt die etwas erkaltete aber noch flüssige Schmelze allmälig mit 15 Th. Mennige, erhitzt noch einige Zeit unter fleissigem Rühren und giesst aus. CLEMM (*Ann. Pharm.* 66, 382). — Spec. Gew. 2,048. MENDIUS. — Der durch 12 Elemente erzeugte elektrische Strom zersetzt wässriges cyansaures Kali leicht unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und kaustischem Kali. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 44, 100) Beim Ueberleiten von trocknem *Hydrothion* über erhitztes cyansaures Kali bilden sich Schwefelcyankalium und Schwefelkalium unter Entweichen von Schwefelammonium und Kohlensäure. $2\,C^2NKO^2 + 4\,HS = 2\,C^2NKS^2 + 4\,HO$. $C^2NKS^2 + 4\,HO = NH^4S + KS + 2\,CO^2$. JACQUEMIN (*Instit.* 1860, 111).

Cyansaures Thalliumoxyd. C^2NTl, O^2. — Wird beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Schwefelcyankalium und essigsaurem Thalliumoxyd in kleinen, glänzenden Plättchen gefällt. Löst sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist. KUHLMANN (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 434).

Cyansaures Silberoxyd. C^2NAg, O^2. — Spec. Gew. 4,004. MENDIUS (*Liebig-Kopp* 1860, 17).

* Cyanformester. $C^2H^3O, C^2NO = C^2H^2, C^2NHO^2$. (IV. 454.)

WURTZ (1848). *Compt. rend.* 27, 241; *J. pr. Chem.* 45, 316; *Chem. Centr.* 1848, 808. — *J. pr. Chem.* 47, 345; *Ann. Pharm.* 71, 330. — *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 43.

Cyansaures Methyloxyd. / *Cyansäure-Methyläther* $= \left.\begin{matrix}C^2N\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2{}''O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Man destillirt 1 Th. cyansaures Kali mit 2 Th. gut krystallisirtem und sorgfältig entwässertem methylschwefelsaurem Kali. In der Vorlage verdichtet sich neben krystallisirtem Cyanurformester flüssiger Cyanformester, der durch Rectification gereinigt wird. — Farblose, bewegliche, bei 40° kochende Flüssigkeit von höchst erstickendem Geruch. Verwandelt sich, in Glasröhren eingeschmolzen, innerhalb einiger Wochen, bisweilen sogar in einigen Tagen, in festen Cyanurformester. Zerfällt mit Kalihydrat in Methylamin und kohlensaures Kali, mit Wasser in Bimethylharnstoff und Kohlensäure und gibt mit Ammoniak Methylharnstoff. WURTZ.

			Wurtz, Mittel
4 C	24	42,10	42,19
N	14	24,56	—
3 H	3	5,26	5,46
2 O	16	28,08	—
C^2H^3O, C^2NO	57	100,00	

Schwefelblausäure. C^2NHS^2. (IV. 454.)


Sulfocyansäure = $\left.\begin{matrix}C^2N\\H\end{matrix}\right\}S^2$ = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\H\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Bildung. 10. Beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über mässig erhitztes Natriumamid entsteht Schwefelcyannatrium neben Hydrothion. $NaNH^2 + 2\,CS^2 = C^2NNaS^2 + 2\,HS$. Beilstein und Geuther (*Ann. Pharm.* 108, 92). — 11. Bei der Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf die Schwefelkohlenstoff-Schwefelafer wird schwefelblausaures Ammoniak neben einem Mercaptan gebildet. $2(C^4H^5S,CS^2) + 2\,NH^3 = C^2N(NH^4)S^2 + 2\,C^4H^6S^2$. Husemann (*Ann. Pharm.* 123, 68). — 12. Bei längerem Erhitzen von Harnstoff, Schwefelkohlenstoff und wasserfreiem Weingeist im zugeschmolzenen Glasrohr findet Zerlegung in Kohlensäure und schwefelblausaures Ammoniak Statt. $C^2N^2H^4O^2 + CS^2 = CO^2 + C^2N(NH^4)S^2$. Fleury (*Compt. rend.* 54, 519). — 13. Blutlaugensalz wird bei längerem Kochen mit wässrigem Schwefelkalium oder mit kohlensaurem Kali und Schwefel fast seiner ganzen Menge nach unter Fällung von Schwefeleisen in Schwefelcyankalium verwandelt. Auch beim Kochen einer Lösung von Anderthalb-Cyaneisenkalium mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron wird Schwefelcyannatrium gebildet. Löwe (*J. pr. Chem.* 60, 478; *Dingl. J.* 144, 159).

Schwefelcyanmetalle. (IV. 458.)

Schwefelcyan-Ammonium oder *schwefelblausaures Ammoniak.* $C^2N(NH^4)S^2$. — *Darstellung.* 5. Man bereitet ein Gemisch von 1500 Maasstheilen wässrigem Ammoniak, 200 Maassth. Schwefelkohlenstoff und 1500 Maassth. 86proc. Weingeist, destillirt nach 24stündigem Stehen bis auf 1/3 ab und verdampft den Rückstand zur Krystallisation. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Salz rein. Millon (*N. J. Pharm.* 38, 401). — 6. Man erhitzt ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff, gesättigtem Schwefelammonium, wässrigem Ammoniak und, um eine innigere Mengung zu bewirken, etwas fettem Oel (2—3 Proc. des angewendeten Schwefelkohlenstoffs) einige Stunden lang auf 90—100°, trennt die nun klare ammoniakalische Flüssigkeit vom aufschwimmenden Oel, entfernt durch Destillation das zu neuen Darstellungen dienende Schwefelammonium und verdampft den Rückstand zur Krystallisation. $2\,(NH^4S, CS^2) = C^2N(NH^4)S^2 + 4\,HS$. Gélis (*N. J. Pharm.* 39, 95).

Schwefelcyankalium. C^2NKS^2. — *Darstellung.* Vergl. Henneberg (*Ann. Pharm.* 73, 228).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,886—1,906. BOEDEKER. Schmelzpunkt 161°,2. POHL. Wird Schwefelcyankalium im Porcellantiegel geschmolzen, so färbt es sich nach einiger Zeit braungrün und zuletzt schön indigblau, wird aber beim Erkalten wieder weiss und ist noch völlig löslich in Wasser. NÖLLNER (*Pogg.* 98, 189).

Zersetzungen. 1a. Wässriges Schwefelcyankalium wird durch den *elektrischen Strom* zu Schwefelsäure, schwefliger Säure, Schwefel und Blausäure zersetzt. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 44, 100). — 7. *Wasserstoffhyperoxyd*, verdünnte *Salpetersäure*, *Chlorwasser*, *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Oxal-* und *Essigsäure* bringen in einer concentrirten Schwefelcyankalium-Lösung eine rothe Färbung hervor, die auf Zusatz von Wasser oder beim Erwärmen verschwindet. Im letzteren Fall entweicht ein farbloses Gas, welches eisenfreies Papier innerhalb einiger Stunden rosenroth oder lila färbt und sich in einer Kältemischung zu einer farblosen, lauchartig riechenden, Eisenoxydsalze stark röthenden Flüssigkeit verdichtet. Die rothe Färbung der Schwefelcyankaliumlösung wird auch durch Reductionsmittel zerstört, durch Salpetersäure aber wieder hervorgerufen. BESNOU (*N. J. Pharm.* 22, 161). — 8. *Fünffach-Chlorphosphor* zersetzt sich mit Schwefelcyankalium bei mässiger Wärme in Chlorcyan, Phosphorsulfochlorid und Chlorkalium. $C^2NKS^2 + PCl^5 = C^2NCl + PS^2Cl^3 + KCl$. In höherer Temperatur entstehen auch festes Chlorcyan und gelbe Zersetzungsproducte des Schwefelcyankaliums. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 106, 116). — 9. *Uebermangansaures Kali* verwandelt Schwefelcyankalium in saurer Lösung vollständig in Schwefelsäure und Blausäure. ERLENMEYER (*Verh. d. nat.-med. Ver. z. Heidelb*, 1, 169). In alkalischer Lösung entsteht neben schwefelsaurem Kali cyansaures Kali. $C^2NKS^2 + 2KO + 8O = C^2NKO^2 + 2KO, SO^3$. PÉAN DE SAINT-GILLES (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 374).

Schwefelcyannatrium. C^2NNaS^2. — Zur Darstellung erhitzt man zweckmässig 1 Th. Blutlaugensalz mit 3,5 Th. entwässertem unterschwefligsaurem Natron in einer Porcellanschale bis zur Zersetzung des letzteren und kocht die Masse mit Weingeist aus. FROEHDE (*Pogg.* 119, 317).

* *Schwefelcyanchrom-Ammoniak.* $Cr^2(C^2NS^2)^3, 2NH^3, 2HO = Cr^2(C^2NS^2)^3, 2NH^4O$. MORLAND. — Trägt man 2 Th. zweifach-chromsaures Kali zu 5 Th. geschmolzenem Schwefelcyanammonium, so entsteht unter lebhafter Entwicklung von Ammoniak und Wasserdampf eine carmoisinrothe Masse, welche an kaltes Wasser Schwefelcyanammonium, Schwefelcyankalium, zweifach-chromsaures Kali und schwefelsaures Kali abgibt, während das schwer lösliche Schwefelcyanchrom-Ammoniak zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Vinäther gereinigt wird. — Krystallisirt regulär (Combinat. von Rhombendodekaëder und Würfel). Zerfällt beim Erhitzen in geschlossener Röhre in Ammoniak, Hydrothion, eine lauchartig riechende Cyan-Verbindung und zurückbleibendes Schwefelchrom. Alkalien scheiden erst beim Kochen damit Chromoxyd ab, und beim Erhitzen mit Säuren entsteht ein Chromoxyd- und ein Ammoniaksalz. MORLAND (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 252).

Getrocknet bei 120°			Morland
6 C	36	12,95	13,27
5 N	70	25,18	24,96
8 H	8	2,88	3,39
6 S	96	34,53	34,37
2 O	16	5,76	—
2 Cr	53,4	18,70	18,71
$Cr^2(C^2NS^2)^3, 2NH^3, 2HO$	279,4	100,00	

* *Schwefelcyanchromammonium - Ammoniak.* $Cr^2(C^2NS^2)^3 + C^2N(NH^4)S^2 + 2NH^3 = NH^4, H, N^2(Cr^2H^5), 4(C^2NS^2)$. Reinecke. — Man versetzt schmelzendes Schwefelcyanammonium so lange mit gepulvertem zweifach-chromsaurem Kali, bis die Masse fest geworden ist. Diese löst sich zum grössten Theil in heissem Wasser. Die dunkelrubinrothe Lösung scheidet beim Erkalten zunächst kleine Krystalle nebst einer amorphen Masse aus, welche durch Filtration getrennt werden. Bringt man nun feste Stücke Salmiak in das Filtrat, so werden kleine glänzende Schüppchen von Schwefelcyanchromammonium-Ammoniak gefällt, die man durch langsames Umkrystallisiren aus Wasser in stecknadelknopfgrossen, in Form und Farbe kleinen Granaten ähnlichen Rhombendodekaëdern erhalten kann. $4(C^2N(NH^4)S^2) + Cr^2O^3 = C^8N^7Cr^2H^{10}S^8 + NH^3 + 3HO$. Reinecke (*Ann. Pharm.* 126, 113).

			Reinecke	
2 Cr	53,4	15,9	15,7	16,0
$4 C^2NS^2$	232,0	68,8	68,7	67,9
3 N	42,0	12,4	12,2	13,0
10 H	10,0	2,9	—	—
$C^8N^7Cr^2H^{10}S^8$	337,4	100,0		

Bei längerem Erwärmen mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Bildung von Schwefelcyanammonium, Schwefelcyanchrom und etwas Chromoxyd. Beim Erwärmen mit wässrigem Kali entstehen Schwefelcyankalium, Chromoxyd und Ammoniak. Auch verdünnte Säuren zerlegen leicht. — Wasser, Weingeist und Vinäther geben damit ziemlich leicht rubinrothe Lösungen. Reinecke.

* *Schwefelcyanchromkalium-Ammoniak.* $Cr^2(C^2NS^2)^3 + C^2NKS^2 + 2NH^3$. — Man digerirt das feuchte, durch Salmiak gefällte Ammoniumsalz mit concentrirtem wässrigem Kali, presst die Krystallblättchen zwischen Fliesspapier ab und krystallisirt aus heissem Wasser. Glänzende, rubinrothe Blättchen oder kleine Würfel, die in Wasser, Weingeist und Vinäther mit tief rother Farbe löslich sind und sich beim Kochen mit Wasser, Alkalien und Säuren wie das Ammoniumsalz verhalten. Reinecke.

			Reinecke
2 Cr	53,4	14,9	14,8
K	39,2	10,8	10,8
$4 C^2NS^2$	232,0	64,8	64,0
2 N	28,0	7,9	8,8
6 H	6,0	1,6	—
$C^8N^6KH^6S^8$	358,6	100,0	

* *Schwefelcyanchromnatrium-Ammoniak.* $Cr^2(C^2NS^2)^3 + C^2NNaS^2 + 2NH^3$. — Wird wie das Kaliumsalz bereitet. Fettglänzende Schuppen. REINECKE.

			REINECKE
2 Cr	53,4	15,6	15,4
Na	23,0	6,7	6,6
4 C^2NS^2	232,0	67,8	68,1
2 N	28,0	8,1	8,0
6 H	6,0	1,8	—
$C^8N^6NaH^6S^8$	342,4	100,0	

* *Schwefelcyanchromkupfer-Ammoniak.* $Cr^2(C^2NS^2)^3 + C^2NCu^2S^2 + 2NH^3$. — Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit schwefliger Säure und Kupfervitriol einen feinpulvrigen, gelben Niederschlag, der in verdünnten Säuren unlöslich ist, beim Glühen Schwefelchrom und Schwefelkupfer hinterlässt und beim Kochen mit Kali in Schwefelcyankalium, Ammoniak, Chromoxyd und Kupferoxydul zerlegt wird. REINECKE.

			REINECKE Mittel
2 Cr	53,4	13,9	14,0
2 Cu	63,4	16,5	16,75
4 C^2NS^2	232,0	60,7	58,65
2 N	28,0	7,3	7,2
6 H	6,0	1,6	1,6
$C^8N^6Cu^2H^6S^8$	382,8	100,0	

**Schwefelcyanchromquecksilber-Ammoniak.* $Cr^2(C^2NS^2)^3, C^2NHgS^2 + 2NH^3$. — Man fällt wässriges Ammoniumsalz mit Einfach-Chlorquecksilber. Rosenrother, flockiger Niederschlag; unlöslich in Wasser und Säuren; beim Kochen mit Kali sich zersetzend. REINECKE.

			REINECKE, Mittel
2 Cr	53,4	12,8	12,7
Hg	100,0	23,8	23,75
4 C^2NS^2	232,0	55,4	54,3
2 N	28,0	6,6	6,65
6 H	6,0	1,4	1,8
$C^8N^6Hg^6S^8$	419,4	100,0	

Das *Silbersalz* ist rosenroth, flockig, in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich. Das *Bleisalz* ist gelblich-roth, in kochendem Wasser löslich. Beide haben keine constante Zusammensetzung. REINECKE.

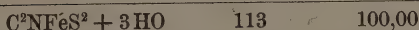
Durch Behandlung des in Wasser zertheilten Quecksilbersalzes mit Hydrothion erhält man die *freie Säure* $Cr^2(C^2NS^2)^3, C^2NHS^2 + 2NH^3$. Ihre Lösung röthet Lackmus und zerlegt kohlensaure Salze. Wird sie bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet und endlich über Schwefelsäure ausgetrocknet, so hinterbleibt eine amorphe, rothe Masse. REINECKE.

Schwefelcyanblei. Krystallisirt zwei- und eingliedrig. (Näheres: *Liebig-Kopp* 1850, 362). SCHABUS. Spec. Gew. 3,82. SCHABUS.

Schwefelcyanthallium. C^2NTlS^2. — Man versetzt eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd. Es krystallisiren glänzende Blättchen der Verbindung, welche sich nur wenig in Wasser lösen und sich gegen Eisenoxydsalze wie Schwefelcyankalium verhalten. KUHLMANN (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 434).

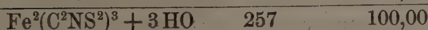
Einfach-Schwefelcyaneisen. C^2NFeS^2. — Die anfangs bläulich-grüne, aber an der Luft sich rasch röthende Lösung von Eisendraht in möglichst concentrirter Schwefelblausäure wird nach gehörigem Eindunsten mit einem Stück dünnen Eisendraht unter Zusatz von etwas freier Schwefelblausäure so lange erwärmt, bis die Farbe wieder grün geworden ist und dann der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Es entstehen grosse, grüne, zwei- und eingliedrige Prismen von bitterem und tintenhaftem Geschmack, die sich an der Luft ungemein rasch roth färben und beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und Bildung von Mellon-eisen zerlegt werden. Sie lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Vinäther. Claus (*Ann. Pharm.* 99, 48).

			Claus
Fe	28	24,78	23,56
C^2N	26	23,01	—
2 S	32	28,31	27,44
3 HO	27	23,89	26,74
$C^2NFeS^2 + 3HO$	113	100,00	



Anderthalb-Schwefelcyaneisen. $Fe^2(C^2NS^2)^3$. — Wird, wie schon Porret (IV. 470) angegeben, beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Eisenoxydhydrat in möglichst concentrirter Schwefelblausäure über Schwefelsäure als braunrothe, fast schwarze, krystallinische Masse erhalten. Claus (*Ann. Pharm.* 99, 50). — Zerreibt man 2 At. weisses, wasserfreies, schwefelsaures Eisenoxyd mit 1 At. Schwefelcyankalium und digerirt darauf einige Zeit mit starkem Weingeist, so gibt das tiefrothe Filtrat beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine, würfelförmige, dunkelschwarzrothe, schwach messinggrün metallglänzende Krystalle von Anderthalb-Schwefelcyaneisen. Claus.

			Claus
2 Fe	56	21,75	21,01
3 C^2N	78	30,29	—
6 S	96	37,47	37,56
3 HO	27	10,49	11,00
$Fe^2(C^2NS^2)^3 + 3HO$	257	100,00	



Das Salz hält sich an der Luft ziemlich unverändert. Beim Erhitzen verhält es sich wie Einfach-Schwefelcyaneisen. Die Lösung wird im Lichte unter Bildung von Einfach-Schwefelcyaneisen entfärbt. Eine ähnliche Zersetzung erleidet die concentrirte Lösung beim Vermischen mit vielem Wasser: die entfärbte Flüssigkeit enthält einen hellgelben, sehr fein vertheilten, aber durch Filtration zu trennenden Körper, ferner Einfach-Schwefelcyaneisen, freie Schwefelblausäure, Blausäure und Schwefelsäure. Bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelcyankalium findet diese Zersetzung in der Kälte nicht Statt, Claus, beim Erwärmen aber erfolgt Entfärbung, Schiff (*Ann. Pharm.* 110, 203). Die rothe Färbung der Lösung verschwindet ferner auf Zusatz von Tartersäure, Aepfelsäure, Claus, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 12, 233), Traubensäure. Citronensäure, Delffs, Milchsäure, Claus, schwefliger Säure, Schiff (*Ann. Pharm.* 111, 366), kann aber meistens durch Zusatz von viel Salzsäure wieder hervorgerufen werden, Claus.

Das Anderthalb-Schwefelcyaneisen ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther und kann einer wässrigen Lösung durch Schütteln mit Vinäther fast vollständig entzogen werden. Claus.

Schwefelcyankobalt. — Wurde von Claus in schönen, dunkelvioletten Prismen erhalten (*Ann. Pharm.* 99, 54).

* *Zweidrittel-Schwefelcyankupfer.* $C^2NCu^2S^2 + C^2NCuS^2$. — Scheidet sich als amorphes, opermentgelbes Pulver aus, wenn man eine warm bereitete Auflösung von Einfach-Schwefelcyankupfer in weingeistigem Schwefelcyankalium bei gelinder Wärme verdunstet. Man wäscht mit Weingeist, später mit Wasser. Wird nicht von Salzsäure, wohl aber von Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure und von Kali unter Bildung von Schwefelcyankalium zersetzt. Hält 53,62 Proc. C^2NS^2 und 45,28 Proc. Cu (Rechn. 55,05 C^2NS^2 und 44,95 Cu). Diese Verbindung scheint auch bei gelindem Erhitzen von Einfach-Schwefelcyankupfer auf einem Platinblech zu entstehen. Hull (*Ann. Pharm.* 76, 93).

* *Schwefelcyan-Quecksilberzink.* $C^2NHgS^2 + C^2NZnS^2$. — Zinksalze geben mit wässrigem Einfach-Schwefelcyanquecksilber einen weissen, schweren, krystallinischen Niederschlag, welcher sich kaum in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Salzsäure und frisch dargestellt auch in warmem wässrigem Schwefelcyankalium löst. Hält 25,52 Proc. S, 12,97 Zn und 40,43 Hg (Rechn. 25,75 S, 13,08 Zn und 40,24 Hg). Cleve (*Oefvers. af Akad. Förhandl.* 20, 9; *J. pr. Chem.* 91, 227).

* *Schwefelcyan-Quecksilbereisen.* $C^2NHgS^2 + C^2NFeS^2$. — Eine gemischte Lösung von Einfach-Schwefelcyanquecksilber und Einfach-Schwefelcyaneisen liefert beim Verdunsten im Vacuum ein braunes, luftbeständiges, in heissem Wasser ziemlich lösliches Krystallpulver. Hält 26,35 Proc. S, 11,51 Fe und 40,92 Hg (Rechn. 26,22 S, 11,47 Fe und 40,99 Hg). Cleve.

* *Schwefelcyan-Quecksilberkobalt.* $C^2NHgS^2 + C^2NCoS^2$. — Scheidet sich sowohl beim Vermischen der beiden Bestandtheile in wässriger Lösung, als auch auf Zusatz von Cyanquecksilber zu mit Schwefelblausäure angesäuertem wässrigem Schwefelcyankobalt in kleinen, glänzenden, indigblauen, zweiflächig zugespitzten Prismen aus. Diese sind luftbeständig, lösen sich nur wenig in Wasser und verdünnter Salzsäure, aber leicht in Salpetersäure und in einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure. Ammoniak verwandelt sie in ein schmutzig-gelbes Pulver. Halten 26,27 Proc. S, 12,09 Co und 40,58 Hg (Rechn. 26,01 S, 12,19 Co und 40,66 Hg). Cleve.

* *Schwefelcyan-Quecksilbernickel.* $C^2NHgS^2 + C^2NNiS^2 + 2HO$. — Krystallisirt aus der gemischten wässrigen Lösung der beiden einfachen Salze beim freiwilligen Verdunsten in kleinen, himmelblauen Nadeln. Verlieren das Krystallwasser bei 120°. Lösen sich ziemlich leicht in heissem Wasser. Halten 7,12 Proc. HO, 24,40 S, 11,08 Ni und 37,85 Hg (Rechn. 6,84 HO, 24,32 S, 11,02 Ni und 38,03 Hg). Cleve.

Schwefelcyansilber. C^2NAgS^2. — Versetzt man eine Lösung von Schwefelcyansilber-Ammonium (durch Lösen von frisch gefälltem Silberoxyd

oder von Schwefelcyansilber in wässrigem Schwefelcyanammonium zu erhalten) mit wässrigem Ammoniak oder mit Salzsäure, so scheidet sich in kurzer Zeit alles Schwefelcyansilber in Form perlglänzender, farbloser Krystallblättchen aus. Das Kaliumdoppelsalz verhält sich ähnlich. GÖSSMANN (*Ann. Pharm.* 100, 76).

* *Schwefelcyan-Silberkalium.* $C^2NKS^2 + C^2NAgS^2$. — Man verdunstet eine warm gesättigte Lösung von Schwefelcyansilber in wässrigem Schwefelcyankalium über Schwefelsäure. Farblose, glänzende, zwei- und zweigliedrige Krystalle mit vorherrschendem Rhombenoctaëder. Sie schmelzen bei 140° und werden in höherer Temperatur zerlegt. Durch viel Wasser wird aus der Lösung alles Schwefelcyansilber körnig krystallinisch gefällt. HULL (*Ann. Pharm.* 76, 93.)

			HULL
2 C^2NS^2	116	44,06	44,01
K	39,2	14,89	15,13
Ag	108	41,05	39,95
$C^2NKS^2 + C^2NAgS^2$	263,2	100,00	

* *Einfach-Schwefelcyangold-Ammoniak.* NH^3, C^2NAuS^2. — Man fällt Einfach-Schwefelcyangold-Kalium in wässriger Lösung mit Ammoniak. Mikroskopische, weisse Krystalle. Schwärzen sich allmälig. Werden von kaltem Wasser unter Ammoniakentwicklung in ein grünes Pulver verwandelt. CLEVE (*J. pr. Chem.* 94, 15).

* *Einfach-Schwefelcyangold-Kalium.* $C^2NKS^2 + C^2NAuS^2$. — Bildet sich bei längerem Erwärmen von wässrigem Dreifach-Schwefelcyangold-Kalium. Zur Darstellung versetzt man auf 80° erwärmtes wässriges Schwefelcyankalium allmälig mit neutralem Dreifach-Chlorgold, verdunstet zum Krystallisiren und zieht aus dem erhaltenen Krystallgemenge das Einfach-Schwefelcyangold-Kalium durch absoluten Weingeist aus. Es krystallisirt daraus in Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig warmem Wasser unter dem Exsiccator in langen, strohgelben, abgestumpften Prismen erhalten werden. Diese schmelzen über 100° unter Zersetzung und lösen sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist. CLEVE.

* *Dreifach-Schwefelcyangold-Kalium.* $C^2NKS^2 + Au(C^2NS^2)^3$. — Man versetzt überschüssige, kalte, wässrige Schwefelcyankalium-Lösung mit Dreifach-Chlorgold, das zuvor durch zweifach-kohlensaures Kali neutralisirt wurde, wäscht den entstandenen Niederschlag etwas mit kaltem Wasser, presst ihn zwischen Fliesspapier und trocknet im Vacuum. Aus Weingeist kann man ihn in orangerothen Nadeln krystallisirt erhalten, ebenso, aber nur unter partieller Zersetzung, aus heisser Schwefelcyankalium-Lösung. Hält 42,19 Proc. Au, 9,06 K und 26,24 S. Rechn. 42,16 Au, 8,34 K und 27,36 S. — Die Verbindung schwärzt sich wenig über 100°. Wasser zersetzt schon in der Kälte. Vinäther löst sie mit brandgelber Farbe. CLEVE.

* *Einfach-Schwefelplatin.* C^2NPtS^2? — Der glänzend rothe bis schmutzig braune, pulvrige Körper, welcher durch Einwirkung von conc. Sal-

petersäure auf Einfach- oder Zweifach-Schwefelcyanplatinkalium, oder durch Abdampfen der wässrigen Lösungen von Einfach- oder Zweifach-Schwefelcyanplatinblausäure, oder endlich bei Behandlung einer warmen wässrigen Lösung von Zweifach-Schwefelcyanplatinkalium mit Chlorgas erhalten wird, scheint Einfach-Schwefelcyanplatin zu sein, Buckton (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, 22; *Ann. Pharm.* 92, 280).

			Buckton
Pt	99	63,05	62,27
2 C	12	7,64	8,53
N	14	8,93	9,92
2 S	32	20,38	18,77
C^2NPtS^2	157	100,00	

Bei Behandlung von Zweifach-Schwefelcyanplatinkalium mit rauchender Salpetersäure scheidet sich unter heftiger Entwicklung von Stickoxyd und Kohlensäure ein orangefarbenes Pulver aus, welches bei fortdauernder (achttägiger) Einwirkung der Salpetersäure zuletzt völlig weiss und schwefelfrei wird. Die Analyse dieses weissen Körpers, der in Wasser fasst unlöslich ist, Lackmus röthet, aus seiner Lösung in concentrirtem wässrigem Kali durch Säuren wieder gefällt wird, führte zu der Formel $Pt^2C^2NO^2$. Der orangegelbe Körper ist ein Gemenge des weissen mit Pseudoschwefelcyan. Claus (*Ann. Pharm.* 99, 55).

* *Einfach-Schwefelcyanplatinblausäure.* $C^2NHS^2 + Pt,C^2NS^2$? — Kann durch vorsichtige Zerlegung von Einfach-Schwefelcyanplatinbaryum mittelst Schwefelsäure in wässriger Lösung erhalten werden, die aber beim Abdampfen, selbst im Vacuum, unter Ausscheidung eines rothen oder gelben Niederschlags (Einfach-Schwefelcyanplatin?) zersetzt wird. Bukton.

* *Zweifach-Schwefelcyanplatinblausäure.* $C^2NHS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$? Zersetzt man Zweifach-Schwefelplatinblei in warmer gesättigter Lösung mit Schwefelsäure, so erhält man ein rothgefärbtes Filtrat, welches Kohlensäure austreibt, Zink unter Wasserstoffentwicklung löst, aber beim Concentriren wie die vorhergehende Verbindung zerfällt. Buckton.

* *Einfach-Schwefelcyanplatin-Ammoniak.* A. *Gelbes.* $NH^3 + Pt, C^2NS^2$. — Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung von Zweifach-Schwefel-Cyanplatinkalium mit kohlensaurem oder verdünntem ätzendem Ammoniak, so scheidet die bald blassgelb werdende Flüssigkeit nach einigen Stunden gelbe Nadeln aus, die man nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus Weingeist umkrystallisirt. Die Flüssigkeit enthält schwefelsaures Kali, Cyanammonium und Schwefelcyankalium und -Ammonium. Einfach-Schwefelcyanplatinkalium liefert bei gleicher Behandlung die nämliche Verbindung, aber ohne gleichzeitige Bildung von schwefelsaurem Kali. Dieselbe wird endlich auch erhalten, wenn man eine gemischte wässrige Lösung von 1,6 Th. *rothem* Einfachchlorplatin-Ammoniak (III,740) und 1 Th. geschmolzenem Schwefelcyankalium bis fast zum Sieden erhitzt, dann mit einem gleichen Maass heissem Weingeist vermischt, filtrirt und erkalten lässt. — Gelbe rhombische Prismen, die bei 100—110° zu einer granatrothen Flüssigkeit schmelzen. Die wässrige Lösung gibt mit Silbersalzen einen gelben voluminösen Niederschlag. Beim Kochen desselben scheidet sich unter Freiwerden von Ammoniak ein gelber unlöslicher Niederschlag aus. Buckton.

			Buckton.
Pt	99	56,89	56,74
2 C	12	6,89	6,69
2 N	28	16,09	15,89
3 H	3	1,74	1,81
2 S	32	18,39	18,55
$NH^3 + Pt,C^2NS^2$	174	100,00	

B. *Fleischfarbiges.* $2NH^3 + Pt^2(C^2NS^2)^2$. — Wird durch Zersetzung von Einfach-Schwefelcyankalium mittelst *grünem* Einfach-Chlorplatin-Ammoniak (III,741) als fleischfarbener, voluminöser, in Wasser und Weingeist unlöslicher, in verdünnter Salzsäure löslicher Niederschlag erhalten. Buckton.

			Buckton
2 Pt	198	56,89	56,94
4 C	24	6,89	6,65
4 N	56	16,09	—
6 H	6	1,74	1,89
4 S	64	18,39	18,62
$2NH^3 + Pt^2(C^2NS^2)^2$	348	100,00	

* *Zweifach - Schwefelcyanplatinammonium.* $C^2N(NH^4)S^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. — Man kocht 3,5 Th. des entsprechenden Kaliumsalzes in mässig concentrirter Lösung mit 1 Th. trocknem schwefelsaurem Ammoniak während einiger Minuten. Die beim Abkühlen anschiessenden Krystalle werden zuerst aus Weingeist, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Carmoisinrothe, drei- und eingliedrige Tafeln. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen. Buckton.

			Buckton
Pt	99	34,02	34,17
6 C	36	12,37	12,14
4 N	56	19,24	—
4 H	4	1,38	1,56
6 S	96	32,99	—
$C^2N(NH^4)S^2 + Pt(C^2NS^2)^2$	291	100,00	

* *Einfach - Schwefelcyanplatinkalium.* $C^2NKS^2 + Pt, C^2NS^2$. — Man löst Einfach-Cyanplatin in wässrigem Schwefelcyankalium und verdampft die rothe Lösung vorsichtig zur Krystallisation, oder man trägt Einfach-Chlorplatinkalium allmälig in eine mässig erwärmte, concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium, worauf beim Erkalten kleine Nadeln anschiessen. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Rothe, sternförmig vereinigte, sechsseitige Prismen. Löslich in 2 1/2 Th. Wasser von 15°,5, noch reichlicher löslich in heissem Wasser und warmem Weingeist. Buekton.

			Buckton
K	39,2	15,38	15,27
Pt	99,0	38,98	38,78
4 C	24,0	9,44	9,34
2 N	28,0	11,02	10,66
4 S	64,0	25,18	25,44
$C^2NKS^2 + Pt, C^2NS^2$	254,2	100,00	

Die Lösung fällt Silbersalze gelb und Kupferoxydsalze schwarz; Quecksilberoxydul-, Eisenoxydul- und neutrale Bleioxydsalze werden nicht gefällt. Buckton.

* *Zweifach-Schwefelcyanplatinkalium.* $C^2NKS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. — Versetzt man kaltes, wässriges Schwefelcyankalium mit Zweifach-Chlorplatin, so fällt Zweifach-Chlorplatinkalium aus unter Freiwerden von Schwefelblausäure, während bei Anwendung einer concentrirten, auf 70—80° erwärmten Schwefelcyankaliumlösung die sich tief weinroth färbende Flüssigkeit nach längerem Stehen glänzende rothe oder goldgelbe Plättchen von Zweifach-Schwefelcyanplatinkalium ausscheidet. Vortheilhafter trägt man in eine mässig conc. Lösung von 5 Th. Schwefelcyankalium allmälig und unter gelindem Ermärmen 4 Th. trocknes Zweifach-Chlorplatinkalium und filtrirt heiss. Beim Erkalten krystallisiren sechsseitige Tafeln, die aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden. — Tief carminrothe, drei- und einaxige Pyramiden von ekelerregendem Geschmack. Buckton. Die Krystalle sind Abschnitte eines regulären Octaëders, mit meistens durch ein Rhombendodekaëder abgestumpften Kanten. Keferstein. (*Pogg.* 99, 275).

			Buckton, Mittel
K	39,2	12,52	12,73
Pt	99	31,73	31,63
6C	36	11,53	11,71
3N	42	13,46	13,59
6S	96	30,76	30,83
$C^2NKS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$	312,2	100,00	

Entzündet sich schon beim mässigem *Erhitzen* an der Luft und verbrennt mit blauer Flamme. Bei abgehaltener Luft zerfällt es in Rothglühhitze zu Schwefelcyankalium, Platin und gasförmigen Producten. *Hydrothion* zersetzt zu Schwefelcyankalium und Zweifach-Schwefelplatin. *Kali* verwandelt es in eine rothe, gallertartige Masse. Die wässrige Lösung wird beim Erhitzen mit *Anderthalb-Chloreisen* fast schwarz und undurchsichtig von sich ausscheidenden glänzenden Körnchen. Buckton.

Es löst sich in 12 Th. Wasser von 60°, leichter in kochendem Wasser und noch leichter in Weingeist. Buckton.

* *Zweifach-Schwefelcyanplatinnatrium.* $C^2NNaS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. — Man zersetzt die entsprechende Bleiverbindung mit schwefelsaurem Natron. Grosse, granatrothe, in Wasser und Weingeist lösliche Blättchen. Buckton.

* *Zweifach-Schwefelcyanplatinbaryum.* $C^2NBaS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. Man verdampft eine gemischte Lösung von 9 Th. des Kaliumsalzes und 4 Th. Chlorbaryum bei mässiger Wärme zur Trockne und behandelt den Rückstand mit heissem Weingeist. Tief rothe, abgeplattete Prismen oder breite Blätter. Buckton.

* *Zweifach-Schwefelcyanplatinblei.* $C^2NPbS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. Goldfarbige, sechsseitige, in kaltem Wasser schwer, in Weingeist gut lösliche Blättchen, welche aus einer conc. Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von neutralem essigsaurem Blei ausgeschieden werden. Buckton.

* *Bleioxyd-Zweifach-Schwefelcyanplatinblei.* $PbO + C^2NPbS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. — Wird aus der Lösung des Kaliumsalzes durch basisch

essigsaures Blei als glänzend rother, in Wasser und Weingeist unlöslicher Niederschlag gefällt. Hält 43,46 Proc. Pb (Rechn. 43,36 Pb). BUCKTON.

* *Zweifach-Schwefelcyanplatineisen.* $C^2NFeS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. — Schwarzer, krystallinischer Niederschlag, der aus einer conc. Lösung des Kaliumsalzes durch schwach saures schwefelsaures Eisenoxydul gefällt wird. Unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Conc. Salpetersäure zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure. Kali unter Abscheidung von Eisenoxyd. BUCKTON.

			BUCKTON, Mittel
Fe	28	9,30	9,28
Pt	99	32,90	33,22
6 C	36	11,96	11,72
3 N	42	13,95	13,73
3 S	96	31,89	32,08
$C^2NFeS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$	301	100,00	

Eisenoxydsalze erzeugen, aber erst beim Kochen, in der Lösung des Kaliumsalzes einen ähnlich aussehenden Niederschlag. BUCKTON.

* *Zweifach-Schwefelcyanplatinkupfer.* — Kupferoxydsalze bringen in der Lösung des Kaliumsalzes einen ziegelrothen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit in ein schwarzes unlösliches Pulver verwandelt. BUCKTON.

* *Zweifach-Schwefelcyanplatinquecksilber.* $C^2NHg^2S^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. — Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes einen tief orangefarbenen, beim Erhitzen mit der Flüssigkeit aber primelgelb werdenden Niederschlag. Dieser schwillt bei 140 bis 150° plötzlich unter Entwicklung eines entzündlichen Gases zu einer baumartigen, metallisch aussehenden Masse an, welche unter der Rothglühhitze Quecksilberdämpfe und Cyangas entwickelt, dann sich entzündet und einen Rückstand von Platin lässt. BUCKTON.

			BUCKTON
2 Hg	200	42,28	—
Pt	99	20,95	21,04
6 C	36	7,61	7,68
3 N	42	8,87	—
6 S	96	20,29	—
$C^2NHg^2S^2 + Pt(C^2NS^2)^2$	473	100,00	

* *Einfach-Schwefelcyanplatinsilber.* $C^2NAgS^2 + Pt, C^2NS^2$. — Blassgelber Niederschlag (Darstellung siehe bei Einfach-Schwefelcyanplatinkalium), welcher sich in wässrigem Schwefelcyankalium und unter Zersetzung theilweise auch in Ammoniak löst. BUCKTON.

			BUCKTON
Ag	108	64,08	63,89
Pt	99		
4 C	24	7,45	6,98
2 N	28	8,66	8,53
4 S	64	19,81	19,41
$C^2NAgS^2 + Pt, C^2NS^2$	323	100,00	

* *Zweifach-Schwefelcyanplatinsilber.* $C^2NAgS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$. — Wird als orangegelber, gerinnselartiger Niederschlag aus der Lösung

des entsprechenden Kaliumsalzes durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Backt in kochendem Wasser zu einer zähen Masse zusammen, die beim Erkalten wieder erhärtet. Die trockne Verbindung schwillt schon bei gelindem Erwärmen an und entzündet sich bei Luftzutritt mit blauer Flamme. Heisse Kalilösung zersetzt zu Schwefelcyankalium, Platinoxyd und Silberoxyd. BUCKTON.

			BUCKTON
Ag	108	54,33	54,32
Pt	99		
6 C	36	9,44	9,10
3 N	42	11,12	—
6 S	96	25,11	—
$C^2NAgS^2 + Pt(C^2NS^2)^2$	381	100,00	

Bildet mit Schwefelcyankalium eine krystallisirende Doppelverbindung, welche durch Wasser in sich ausscheidendes Schwefelcyansilber und gelöst bleibendes Zweifach-Schwefelcyanplatinkalium zersetzt wird. BUCKTON.

Pseudoschwefelcyan. (IV. 488.)

Das von JAMIESON durch langes Kochen mit Wasser gereinigte rein gelbe Pseudoschwefelcyan (IV. 489) ist, wie JAMIESON angab, $C^4N^2HS^4 + HO$. VÖLCKEL. Wird aber das nicht mit siedendem Wasser behandelte Product in Vitriolöl gelöst, so scheiden sich auf Wasserzusatz gelbe Flocken aus, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen $C^4N^2HS^4$ sind. Es scheint also, dass bei langem Kochen der Verbindung mit Wasser 1 At. Wasser aufgenommen wird. VÖLCKEL (*Ann. Pharm.* 89, 125).

			VÖLCKEL, Mittel
4 C	24	20,51	20,26
2 N	28	23,93	—
H	1	0,85	0,90
4 S	64	54,71	54,26
$C^4N^2HS^4$	117	100,00	

LINNEMANN fand in 4,49 Grm. mittelst Salpetersäure dargestelltem rohem Pseudoschwefelcyan 2,55 Grm. durch Wasser ausziehbare Ueberschwefelblausäure, 0,1 Grm. in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel und 1,82 Grm. Rest. 6,2 Grm. des nämlichen Products hinterliessen, obgleich sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen, 0,091 Grm. unverbrennlichen, aus Kalisalzen bestehenden Rückstand. (*Ann. Pharm.* 120, 42.)

Schwefelcyan. $C^4N^2S^2 = Cy^2S^2$. (IV. 492.)

F. LINNEMANN (1861). *Ann. Pharm.* 120, 36; *J. pr. Chem.* 86, 50; *Chem. Centr.* 1862, 93; *Chim. pure* 4, 152.

Cyansulfid od. *Sulfocyansäureanhydrid*, LINNEMANN $= \left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2$ der Typentheorie.

Wurde bereits von LASSAIGNE dargestellt, aber unrichtig analysirt. Vergl. IV. 492.

Bildung. Bildet sich bei Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf Cyanquecksilber, von Einfach-Jodschwefel auf Cyansilber, von Jodcyan auf Schwefelsilber und Schwefelcyansilber.

Darstellung. Man verdunstet eine vinätherische Lösung von Jodcyan mit der entsprechenden Menge Sulfocyansilber unter fortwährendem Rühren und Reiben zur Trockne. Das erhaltene Pulver wird zunächst 3—4 Stunden in kleinen verschlossnen Gläschen der Ruhe überlassen und dann zur Trennung des Cyansulfids vom Jodsilber entweder sublimirt oder mit kochendem Schwefelkohlenstoff behandelt. Im ersteren Falle erhält man nur $^1/_4$, im letzteren $^2/_3$ der ganzen gebildeten Menge des Schwefelcyans.

Eigenschaften. Wasserklare, rhombische, oft kreuzförmig verwachsene Tafeln oder längere, dünne Blättchen von starkem, dem Jodcyan ähnlichem Geruch. Sublimiren bei 30—40°, schmelzen bei 60° zu einer farblosen, krystallinisch wieder erstarrenden Flüssigkeit, sind schwerer als Schwefelkohlenstoff.

			LINNEMANN, Mittel
4 C	24	28,57	28,47
2 N	28	33,33	33,23
2 S	32	38,10	38,01
$C^4N^2S^2$	84	100,00	

Zersetzungen. 1. Bei längerem *Erhitzen* auf 60° und darüber wird es zersetzt unter Bildung eines gelben Körpers. In einer Flamme entzündet verbrennt es mit Cyanfärbung ohne Rückstand. — 2. Concentrirte *Schwefelsäure* löst in der Kälte ohne Zersetzung, welche aber beim Verdünnen mit Wasser sogleich stattfindet. *Salpetersäure* und *Salzsäure* zerlegen schon in der Kälte. — 3. *Kalium* bildet damit unter starker Wärmeentwicklung Cyankalium und Schwefelcyankalium. Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* entstehen Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Kohlensäure und Ammoniak. *Weingeistige Kalilösung* erzeugt damit cyansaures Kali und Schwefelcyankalium. $Cy^2S^2 + 2KO = CyKO^2 + CyKS^2$. — 4. *Hydrothion* und weingeistiges Einfach-Schwefelkalium bilden mit Schwefelcyan Blausäure, Schwefelblausäure und Schwefel, resp. Cyankalium, Schwefelcyankalium und Schwefel. $Cy^2S^2 + 2HS = CyH + CyHS^2 + 2S$. — 5. Beim Behandeln mit *Zink* und *Essigsäure* entstehen Blausäure und Schwefelblausäure. $Cy^2S^2 + 2H = CyH + CyHS^2$. — 6. Aus einer wässrigen Lösung des Schwefelcyans scheidet sich rasch unter gleichzeitiger Bildung von Blausäure, Schwefelblausäure, Schwefelammonium, schwefelsaurem Ammoniak, Kohlensäure und vielleicht auch Kohlenoxyd ein gelbes oder orangefarbnes Pulver aus, welches, nach dem Entfernen von etwas beigemengtem Schwefel, hellgelb, geruchlos und stark elektrisch ist. Es gleicht in seinen Eigenschaften durchaus dem Pseudoschwefelcyan, hinterlässt aber beim Glühen nicht hellgelbes Mellon, sondern einen rothbraunen Körper. — Ein ähnliches, ebenfalls dem Pseudoschwefelcyan gleichendes Pulver entsteht beim Aufbewahren des Schwefelcyans an feuchter Luft. Beide Zersetzungsproducte des Schwefelcyans sind weder unter sich, noch mit dem Schwefelcyan identisch.

	Aus wässriger Lösung abgeschieden.		An feuchter Luft gebildet.		
	LINNEMANN			LINNEMANN	
C	16,12	17,00	25,38	24,30	—
N	24,33	23,64	28,11	27,96	28,20
S	53,97	52,75	36,39	37,42	37,60
H	1,30	—	2,01	—	—

Verbindungen. Das Schwefelcyan löst sich in Wasser, Weingeist und Vinäther.

Schwefelcyan-Ammoniak (Cyanammoniumsulfid, LINNEMANN). $Cy^2S^2, 2NH^3$. — Scheidet sich beim Einleiten von völlig trocknem Ammoniakgas in eine vinätherische Lösung von Schwefelcyan als krystallinisches Pulver aus, welches aus weingeistiger Lösung über Schwefelsäure in grosskrystallinischen Krusten erhalten wird. Schmilzt ohne Zersetzung bei 94°. Wird in wässriger Lösung rasch unter Bildung von Schwefelcyanammonium und wahrscheinlich auch Cyanamid zerlegt. Aetzende und kohlensaure Alkalien entwickeln damit Ammoniak. Es löst sich reichlich in absolutem Weingeist, wird aber durch Vinäther aus dieser Lösung krystallinisch gefällt. LINNEMANN.

			LINNEMANN	
4 C	24	20,34	20,40	19,98
4 N	56	47,45	—	43,88
6 H	6	5,09	5,49	6,12
2 S	32	27,11	29,04	30,14
$Cy^2S^2, 2NH^3$	118	100,00		

Schwefelcyan-Schwefelformafer. $C^2H^3S, C^2NS = C^2H^3, C^2NS^2$. (IV. 499.)

Sulfocyansäure-Methyläther $= \left.\begin{matrix}C^2N\\C^2H^3\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Spec. Gew. 1,0879 bei 0°; Siedepunkt 132°,9 unter 0,7572 Met. Druck. PIERRE.

Bei längerer Behandlung mit *Chlor* im Sonnenlichte erhält man zuletzt eine rothe, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche ausser in Lösung befindlichem festem Chlorcyan besonders Trichlorschwefelformafer neben Chlorschwefel und Zweifach-Chlorkohlenstoff enthält. RICHE (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283). — Beim Behandeln mit starker *Salpetersäure* entsteht methylschweflige Säure. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 65, 251).

* Selenblausäure. C^2NHSe^2. (IV. 500.)

W. CROOKES. *Chem. Soc. Qu. J.* 4, 12; *Ann. Pharm.* 73, 177; *J. pr. Chem.* 53, 161; *Chem. Centr.* 1861, 508.

Selencyanwasserstoffsäure, Selencyansäure $= \left.\begin{matrix}C^2N\\H\end{matrix}\right\}Se^2 = \left.\begin{matrix}C^2Se^2\\H\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Zersetzt man in heissem Wasser zertheiltes und theilweise gelöstes Selencyanblei durch einen raschen Strom Hydrothiongas und filtrirt, so erhält man eine wässrige, stark Lackmus röthende Lösung von Selenblausäure, welche schon beim Stehen an der Luft sich zersetzt und selbst im Vacuum über Schwefelsäure nicht ohne Zersetzung concentrirt werden kann. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung. Säuren scheiden daraus Selen ab, während Blausäure in Lösung bleibt. CROOKES.

Selencyanammonium. — Durch Sättigen der Säure mit Ammoniak. Kleine, zerfliessliche Nadeln. CROOKES.

Selencyankalium. C^2NKSe^2. — Man schmelzt 1 Th. Selen mit 3 Th. trocknem Blutlaugensalz und digerirt die grünlich-schwarze, zerfliessliche Schmelze mit absolutem Weingeist. Das Filtrat wird, nachdem man zuvor durch Einleiten von Kohlensäure das vorhandene Cyankalium und cyansaure Kali zersetzt und das ausgeschiedene zweifach-kohlensaure Kali entfernt hat, zur Trockne destillirt und der wässrige Auszug des Rückstandes im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation verdunstet. — Zerfliessliche Nadeln, welche bei Luftabschluss noch unter der Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei Luftzutritt findet schon etwas über 100° Zersetzung Statt. Die Auflösung in Wasser erfolgt unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Die Lösung bläut geröthetes Lackmus stark und wird von fast allen Säuren unter Ausfällung von Selen und Bildung von Blausäure zersetzt. Hält im Mittel 54,75 Proc. Se und 27 K (Rechn. 54,90 Se und 27,05 K). Crookes.

Leitet man in eine mässig concentrirte wässrige Lösung langsam Chlorgas, so scheidet sich nach und nach ein *rothgelbes*, allmälig krystallinisch werdendes Pulver aus, welches aus wasserhaltigem Vinäther beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure in prächtig dunkelrubinrothen, blau schillernden Krystallen erhalten wird. Dieser rothe Körper bildet sich auch bei Einwirkung von Salpetersäure, Untersalpetersäure, ja selbst von atmosphärischem Sauerstoff auf Selencyankalium. Er wird an feuchter Luft gelb, löst sich in Wasser und Salzsäure unter Ausscheidung von Selen, in concentrirter Salpetersäure dagegen vollständig. Schwefelsäure entwickelt damit Blausäure. Natron, Ammoniak und Cyankalium geben damit Lösungen, welche nach dem Ansäuern Selenblausäure zu enthalten scheinen. Er ist in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löst sich zwar reichlich in Weingeist, kann aber daraus nur schwierig ohne Zersetzung krystallisirt werden. Vermuthlich entspricht er dem Pseudoschwefelcyan. Kypke und Neger (*Ann. Pharm.* 115, 207). — Bei längerer Einwirkung von Chlor auf die abzukühlende Lösung des Selencyankaliums verwandelt sich die anfangs ausgeschiedene rothe Substanz in einen *schwefelgelben* Körper, der aber durch überschüssiges Chlor zuletzt völlig zersetzt wird. Dieser entsteht auch, wenn die rothe Substanz im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder mit wenig Salpetersäure behandelt wird. Er bildet ein gelbes, abfärbendes, an feuchter Luft unter Selenausscheidung sich roth oder schwarz färbendes und allmälig zerfliessendes Pulver. Wasser und Salzsäure scheiden augenblicklich Selen ab und beim Kochen damit entweicht Blausäure. Weingeist und Vinäther lösen unter Zurücklassung eines gelben, bald schwarz werdenden Pulvers; die gelben Lösungen liefern beim Verdunsten gelbe Krystallnadeln. Wird die concentrirte vinätherische Lösung erhitzt, so verwandelt sie sich plötzlich unter Entwicklung von Blausäure und des Geruchs nach Selencyanäthyl in eine rothe krystallinische Masse, welche mit der oben beschriebenen rothen Substanz identisch ist. Vielleicht entspricht der gelbe Körper der Ueberschwefelblausäure. Kypke und Neger.

Selencyannatrium. — Kleine, leicht lösliche, Lackmus bläuende Blättchen. Crookes.

Selencyanbaryum. — Nicht in bestimmten Formen zu erhalten. Crookes.

Selencyanstrontium. — Deutliche Prismen. Crookes.

Selencyancalcium. — Sternförmig gruppirte Nadeln. Crookes.

Selencyanmagnesium. — Gummiartige Masse. Crookes.

Selencyanzink. — Luftbeständige Nadeln. Crookes.

Selencyanblei. C^2NPbSe^2. — Essigsaures Bleioxyd fällt aus wässrigem Selencyankalium einen citronengelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser unter geringer Zersetzung löst und beim Erkalten in gelben Nadeln krystallisirt. Zersetzt sich bei 100° nicht, wird aber im feuchten Zustande blassroth. CROOKES.

			CROOKES
2 C	12,00	5,75	5,72
N	14,00	6,71	—
2 Se	79,14	37,92	—
Pb	103,56	49,62	49,22
C^2NPbSe^2	208,70	100,00	

Die Darstellung von Selencyaneisen und Selencyankupfer gelang nicht. CROOKES.

Chlorquecksilber-Selencyanquecksilber. $HgCl + C^2NHgSe^2$. — Beim Vermischen von wässrigem Selencyankalium mit überschüssigem Einfach-Chlorquecksilber werden gelbliche Krystalle ausgeschieden, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus Weingeist umkrystallisirt. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, aber die Lösung scheidet bald Selen ab. CROOKES.

			CROOKES, Mittel
C^2N	26,00	7,64	—
2 Se	79,14	23,23	23,93
Cl	35,50	10,42	10,38
2 Hg	200,00	58,71	58,47
$HgCl + C^2NHgSe^2$	340,64	100,00	

Die Darstellung von Selencyanquecksilber gelang nicht. CROOKES.

Selencyansilber. C^2NAgSe^2. — Wird aus wässrigem Selencyankalium durch salpetersaures Silberoxyd als weisser, käsiger Niederschlag, durch ammoniakalische Silberlösung aber in kleinen, atlasglänzenden Krystallen gefällt. Schwärzt sich am Licht, ist in Wasser völlig, in wässrigem Ammoniak und kalten verdünnten Säuren beinahe unlöslich. Concentrirte, nicht oxydirend wirkende Säuren scheiden beim Erwärmen Selen ab. CROOKES.

			CROOKES, Mittel
C^2N	26,00	12,81	—
2 Se	79,14	37,13	37,09
Ag	108,00	50,06	50,24
C^2NAgSe^2	213,14	100,00	

* Selencyan. $C^4N^2S^2 = Cy^2S^2$. (IV. 500.)

F. LINNEMANN (1861). *Ann. Pharm.* 120, 47.

Wird ganz wie Schwefelcyan durch Einwirkung von Jodcyan auf Selencyansilber erhalten und gleicht jenem vollständig.

Nebenkern C^2NJ.

Jodcyan. C^2NJ. (IV. 501.)

Darstellung. Zu 1. Man versetzt fein geriebenes Cyanquecksilber mit einer vinätherischen Lösung von 2 Th. Jod, verdampft nach vollendeter Um-

setzung das ätherische Filtrat und reinigt das Product vom beigemengten Jodquecksilber durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Vinäther. LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 120, 36). — Krystallisirt aus Aether oder absolutem Weingeist in kleinen, vierseitigen Tafeln, aus 80proc. Weingeist in langen, fadenartigen Nadeln. HERZOG (*N. Br. Arch.* 51, 129).

Jodcyan-Ammoniak. — Weingeistiges Ammoniak löst Jodcyan in reichlicher Menge und setzt darauf Jodcyan-Ammoniak in Krystallen ab. HERZOG (*N. Br. Arch.* 61, 129). — Jodcyan-Ammoniak ist nur ein Gemenge von Cyanamid und Jodammonium. CLOËZ und CANIZZARO (*Compt. rend.* 32, 62).

Jodcyan-Jodkalium. — Versetzt man eine Lösung von 1 At. Cyankalium in der doppelten Menge Wasser mit 2 At. Jod, so verschwindet dieses und es entstehen lange, farblose Nadeln von so geringer Beständigkeit, dass sie an Wasser Jodkalium, an Vinäther Jodcyan abgeben und sich an der Luft unter Verlust von Jodcyan und Wasser in Jodkalium verwandeln. Sie schmelzen bei 90° unter Verflüchtigung von Jodcyan, geben bei 130° Jod aus und hinterlassen einen schwärzlichen, Jodkalium und anscheinend Paracyan enthaltenden Rückstand. Sie lösen sich in Wasser, Weingeist und Vinäther. — Wird eine Lösung in Vinäther von 60° BAUMÉ an der Luft verdunstet, so entstehen an Jodcyan reichere, dickere Krystalle von constanter Zusammensetzung neben einer wässrigen Lösung von Jodkalium. Diese entwickeln erst bei 95° Jodcyan und schmelzen bei 120—130°. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 60, 220).

			LANGLOIS
KJ	166,2	19,54	18,75
$4\,C^2NJ$	612,0	71,99	72,57
8 HO	72,0	8,47	8,67
$KJ, 4\,C^2NJ + 8\,HO$	850,2	100,00	

Nebenkern C^2NBr.

Bromcyan. C^2NBr. (IV. 503.)

Darstellung. 4. Man versetzt eine mit Eis umgebene Lösung von Cyankalium tropfenweise mit Brom, erwärmt dann auf 60—65° und verdichtet das entweichende Bromcyan in einer erkälteten Vorlage. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 480).

Das *Bromcyan-Ammoniak* BINEAU's (IV. 505) ist nur ein Gemenge von Cyanamid und Bromammonium. CLOËZ und CANIZZARO (*Compt. rend.* 32, 62).

Nebenkern C^2NCl.

Flüchtiges Chlorcyan. C^2NCl. (IV. 505.)

Darstellung. Man sättigt eine concentrirte Lösung von Cyanquecksilber, in welcher noch überschüssiges zerriebenes Cyanquecksilber vertheilt ist, in einer geräumigen Flasche mit Chlor, lässt den Raum über der Flüssigkeit sich ebenfalls mit Chlorgas füllen und dann das Gefäss unter fleissigem Schütteln so lange im Dunkeln stehen, bis

alles Chlor gebunden oder alles Cyanquecksilber verschwunden ist. Nachdem nun durch Schütteln mit Quecksilber das freie Chlor entfernt ist, erwärmt man in einem Kolben und verdichtet das entweichende und durch Chlorcalcium getrocknete Chlorcyan in einer mit Schnee und Kochsalz umgebenen Röhre. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 73, 219). — Man leitet in eine Auflösung von 1 Th. Cyankalium in 2 Th. Wasser, welche einen mit Eis umgebenen Ballon etwa zu 1/4 füllt, langsam gewaschenes Chlorgas und verdichtet das entweichende Chlorcyan, nachdem es zuvor in einem theilweise mit Kupferdrehspänen, theils mit Chlorcalcium gefüllten Rohre getrocknet und von Chlor befreit wurde, in einer auf —18 bis 20° erkälteten Röhre. Um alles Chlorcyan zu entbinden, wird der Ballon schliesslich auf 40—50° erwärmt. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 480).

Verbindungen. Das *Chlorcyan-Ammoniak* BINEAU's (IV. 508) ist ein Gemenge von Cyanamid und Salmiak. CLOËZ und CANIZZARO (*Compt. rend.* 32, 62).

Chlorcyan-Chlortitan. $2 TiCl^2 + C^2NCl$. — Beim Einleiten von flüchtigem Chlorcyan erstarrt Chlortitan zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche man durch Schütteln und gelindes Erwärmen vollständig mit Chlorcyan sättigt. Sie sublimirt schon unter 100° zu klaren, citrongelben Krystallen und kann auch aus erwärmtem Chlortitan krystallisirt werden. Sie raucht an der Luft und wird bald unter Entwicklung von Chlorcyan milchweiss. Wasser löst unter Erhitzung und Freiwerden von Chlorcyan. Hält 75,89 Proc. Chlortitan (Rechn. 75,56). Ammoniakgas wird unter starker Erhitzung und Bildung einer tieforangerothen Verbindung verschluckt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 73, 219).

Cyanphosphor. PCy^3. (IV. 508.)

H. HÜBNER und G. WEHRHANE (1863). *Ann. Chem. Pharm.* 78, 254; *Chem. Centr.* 1864, 189; *Bull. soc. chim.* 6, 273.

Bildung und Darstellung. Völlig trocknes Cyansilber wird mit der zur Umsetzung erforderlichen Menge Dreifach-Chlorphosphor, der zuvor mit wasserfreiem Chloroform stark verdünnt wurde, im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 120—140° erhitzt. Den Röhreninhalt erhitzt man darauf nach dem Abdunsten des Chloroforms in einer kleinen, in ein Oelbad tauchenden Retorte auf 160—190° und treibt mittelst eines Stroms trockner Kohlensäure den sublimirenden Cyanphosphor in den etwas aufwärts gerichteten Retortenhals.

Eigenschaften. Zolllange, glänzend schneeweisse Nadeln oder sechsflächige Tafeln. Schmelzen und sublimiren etwa bei 190°.

Zersetzungen. Der Cyanphosphor entzündet sich an der Luft schon bei gelindem Erwärmen und verbrennt mit hellem Licht. — Wasser, wässrige Alkalien und Säuren zersetzen mit Heftigkeit unter Bildung von Blausäure und phosphoriger Säure. HÜBNER und WEHRHANE.

Cyanoform. (IV. 509.)

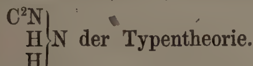
Das Cyanoform von Bonnet existirt nicht. Die bei der trocknen Destillation von Cyanquecksilber mit trocknem essigsaurem Kalk entstehende Flüssigkeit enthält Acetonitril, Aceton, Blausäure und eine Base $C^{16}H^{18}N^4$. Nachbaur (*Ann. Pharm.* 110, 303).

* *Nebenkern* C^2N,Ad.

* Cyanamid. $C^2N^2H^2 = C^2N, Ad$. (IV. 509.)

Cloëz und Canizzaro (1851). *Compt. rend.* 32, 62; *Ann. Pharm.* 78, 228; *J. pr. Chem.* 52, 282; *Chem. Centr.* 1851, 161.

Beilstein und Geuther. *Ann. Pharm.* 108, 93; *J. pr. Chem.* 76, 113; *Chem. Centr.* 1859, 121; *Chim. pure* 1, 163. -- *Ann. Pharm.* 123, 241.


$\left.\begin{matrix}C^2N\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Das von Bineau (IV. 508) durch directe Vereinigung von gasförmigem Chlorcyan mit Ammoniakgas erhaltene Chlorcyan-Ammoniak ist nur ein Gemenge von Salmiak und Cyanamid. Man erhält letzteres am bequemsten, indem man gasförmiges Chlorcyan in vinätherisches Ammoniak leitet, den ausgeschiedenen Salmiak durch Filtration trennt und den Vinäther abdestillirt. Der Rückstand ist reines Cyanamid. Cloëz und Canizzaro. — Es bildet sich auch beim Ueberleiten von Kohlensäure über gelinde erwärmtes Natriumamid; denn die mit Salpetersäure neutralisirte wässrige Lösung des Products gibt mit Silber- und Kupferlösung Niederschläge, welche mit den aus Cyanamid dargestellten identisch sind. $2\,NH^2Na + 2\,CO^2 = C^2N^2H^2 + 2\,(NaO, HO)$. Beilstein und Geuther.

Eigenschaften. Weisse Krystalle, welche bei 40° schmelzen, aber bei weit niederer Temperatur noch flüssig bleiben. Cloëz u. Canizzaro.

Zersetzungen. Verwandelt sich bei 150° unter starker Wärmeentwicklung plötzlich in Melamin. Cloëz und Canizzaro. — Bei längerem Aufbewahren oder rascher beim Abdampfen seiner mit einigen Tropfen Ammoniak versetzten wässrigen Lösung geht es in Bicyanbiamid über. Beilstein und Geuther. Haag und Strecker (*Ann. Pharm.* 122, 22). — Durch *Alkalien* wird es zerlegt. — Versetzt man die vinätherische Lösung mit wenig *Salpetersäure*, so scheidet sich salpetersaurer Harnstoff aus. Cloëz und Canizzaro. — *Cyangas* wird von Cyanamid unter Bildung eines gelben, amorphen Pulvers verschluckt, welches beim Erhitzen mit Säuren eine aus heissem Wasser in langen, dünnen Nadeln krystallisirende, nicht näher untersuchte Verbindung liefert. Hofmann (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 275).

Silbercyanamid. $C^2N^2Ag^2$. — Wird als hochgelber Niederschlag aus wässrigem Cyanamid durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Beilstein und Geuther.

			Beilstein und Geuther	
2 C	12	4,69	4,66	4,72
2 N	28	10,94	10,14	10,72
2 Ag	116	84,37	81,34	81,68
$C^2N^2Ag^2$	156	100,00	96,14	97,12

Das Silbercyanamid färbt sich beim *Erhitzen* erst grünlich und verpufft dann noch unter der Glühhitze mit Heftigkeit. — Verdünnte *Kali*lösung ist ohne Einwirkung. Schmelzendes Kalihydrat entwickelt daraus Ammoniak. — Concentrirte *Mineralsäuren* zersetzen es. BEILSTEIN und GEUTHER.

Kupfercyanamid. $C^2N^2Cu^2$? Scheidet sich beim Zusammentreffen neutraler Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und Cyanamid als brauner Niederschlag aus. BEILSTEIN und GEUTHER.

Stammkern. C^2H^4. *Borkern.* C^2BH^3.

* Bortrimethyl. $C^2(C^2H^3)^2BH,H^2 = (C^2H^3)^3B$. IV. 509).

FRANKLAND (1862). *Ann. Pharm.* 124, 144; *Chem. Centr.* 1863, 1.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Drittel-Borvinester. $2((C^4H^5O)^3,BO^3) + 6\,C^2H^3Zn = 2(C^2H^3)^3B + 6\,C^4H^5ZnO^2$. Man mischt in einer kleinen Flasche etwa 30 Grm. Drittel-Borvinester mit etwas mehr als dem gleichen Maass einer concentrirten vinätherischen Lösung von Zinkmethyl, stellt dieselbe einige Stunden in eiskaltes Wasser und verbindet sie alsdann mittelst einer gebogenen Glasröhre mit einer leeren, von einer Kältemischung umgebenen Flasche, welche ihrerseits wiederum mit einer dritten Flasche in Verbindung steht, in der sich etwa 7½ Grm. starker Ammoniakflüssigkeit befinden. Hierauf verdrängt man die Luft im ganzen Apparate durch Stickgas. Dann wird die Entwicklung des gasförmigen Bormethyls durch zeitweises Herausnehmen der das Gemisch enthaltenden Flasche aus dem kalten Wasser eingeleitet und geregelt. In der mittleren Flasche verdichten sich die mit übergerissenen Vinäther- und Zinkdämpfe, während das Bormethyl vom Ammoniak der letzten Flasche vollständig verschluckt wird. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird letztere aus dem Verbande mit den übrigen Flaschen gelöst und mit einem unter der Oberfläche der Flüssigkeit mündenden Trichterrohr, sowie mit einer Gasleitungsröhre versehen, die mit einem Vitriolöl enthaltenden LIEBIG'schen Kugelapparate, an den sich weiter ein mit Quecksilber gefüllter Gashalter schliesst, in Verbindung steht. Man füllt wiederum alle Luft haltende Theile der Vorrichtung mit Stickgas und lässt dann, um das Bormethyl aus seiner Verbindung mit Ammoniak abzuschneiden, allmälig verdünnte Schwefelsäure unter häufigem Schütteln der Flasche durch das Trichterrohr einfliessen. Um das Bormethyl stickstofffrei zu erhalten, beginnt man nicht eher mit dem Aufsammeln im Gashalter, bis eine Probe völlig von wässrigem Ammoniak verschluckt wird.

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges Gas, nicht bei — 16°, wohl aber unter einem Druck von drei Atmosphären bei 10° zu einer farblosen Flüssigkeit sich verdichtend. Spec. Gew. 1,9108. Von äusserst scharfem Geruch. Hält C und H im Verhältniss von 2 : 3,04 (Rechn. 2 : 3).

			Maass	Dichte
$3(C^2H^3)$	45	Methylgas	3	3,1197
B	10,8	Bordampf	1	0,7532
$(C^2H^3)^3B$	55,8	Bortrimethyldampf	2	3,8729
			1	1,9364

Zersetzungen. Entzündet sich in Berührung mit der *Luft* freiwillig und verbrennt mit glänzend grüner, stark russender Flamme. Bei raschem Vermischen mit Luft oder Sauerstoff erfolgt Explosion. Tritt das Gas dagegen sehr langsam in die Luft, so brennt es mit leckender, blauer, im Tageslicht nicht sichtbarer Flamme von sehr niedriger Temperatur. Bei sehr

langsamer Oxydation entstehen vermuthlich Producte, welche den unter gleichen Verhältnissen aus dem Boräthyl (s. dieses) hervorgehenden homolog sind. — In *Chlorgas* findet explosionsartige Verbrennung mit glänzendem Lichte statt. — Phosphorwasserstoff, Vitriolöl, Jod, Hydriodsäure und Stickoxyd sind ohne Einwirkung.

Verbindungen. Nur wenig in *Wasser*, dagegen leicht in *Weingeist* und *Vinäther* löslich. Leicht und vollständig wird es von *Ammoniak*flüssigkeit, *Anilin* und den Lösungen ätzender und kohlensaurer *Alkalien* verschluckt.

Bortrimethyl-Ammoniak. — Wird durch Vermischen gleicher Maasse Ammoniak- und Bormethylgas fest und krystallinisch, oder durch Einleiten von Bormethylgas in wässriges Ammoniak als flüssige, aufschwimmende Schicht gewonnen, welche im Vacuum über Schwefelsäure rasch erstarrt und aus vinätherischer Lösung oder durch Sublimation krystallisirt erhalten werden kann. — Schöne, baumartig verwachsene Krystalle, die bei 56° schmelzen, bei 110° kochen, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch verflüchtigen. Dampfdichte 1,250 — 1,258. Von eigenthümlichem, an Ammoniak und Bortrimethyl erinnerndem Geruch und ätzendem, bitterem Geschmack.

			FRANKLAND, Mittel		Maass	Dichte
6 C	36	49,39	49,77	C-Dampt	6	2,4960
N	14	19,20	19,07	N-Gas	1	0,9706
12 H	12	16,46	16,74	H-Gas	12	0,8316
B	10,9	14,95	—	B-Dampf	1	0,7532
$NH^3 + (C^2H^3)^3B$	72,9	100,00		Bortrimethyl-	4	5,0514
				Ammoniakdampf	1	1,2628

Bei gewöhnlicher Temperatur ist *Sauerstoff* ohne Einwirkung, bei 100° aber erfolgt Selbstentzündung.

Bortrimethyl-Kali. $KO + (C^2H^3)^3B$. — Wird durch Sättigen von wässrigem Kali mit Bortrimethylgas oder durch Behandeln von Bortrimethyl-Ammoniak mit weingeistigem Kali erhalten. Die Lösung trocknet im Vacuum über Vitriolöl zu einer gummiartigen Masse aus. Hält 47,93 Proc. Kali und 42,86 Bortrimethyl. (Rechn. 45,67 Kali und 55,33 Bortrimethyl).

Die Verbindungen mit *Natron*, *Kalk* und *Baryt* können in gleicher Weise dargestellt werden und besitzen ähnliche Eigenschaften. FRANKLAND.

Phosphorkern C^2PH^3.

* Bimethylphosphin = $C^2(C^2H^3)PH^2, H = (C^2H^3)^2P$. (IV. 509.)

P. THÉNARD (1846). *Compt. rend.* 25, 892; *N. Phil. Mag. J.* 32, 153; *Chem. Centr.* 1848, 77.

CAHOURS und HOFMANN. *Compt. rend.* 41, 831; *Chem. Centr.* 1855, 884.

PAUL THÉNARD erhielt 1846 dnrch Einwirkung von Chlorformafer auf Phosphorcalcium 5 phosphorhaltige Methylverbindungen, darunter Bimethylphosphin nnd Trimethylphosphin. CAHOURS und HOFMANN fanden 1855, dass bei Behandlung von Phosphornatrium mit Jodformafer ausser einigen anderen nur schwierig zu trennenden Körpern Bimethylphosphin, Trimethylphosphin und Jod-Quadrimethylphosphonium gebildet werden. Da sie indess später zur Dar-

stellung der Phosphorbasen einen andern Weg einschlugen (siehe Trimethylphosphin), bei welchem kein Bimethylphosphin gebildet wird, so ist dieser Körper noch wenig gekannt.

Das Bimethylphosphin ist eine farblose, durchsichtige, dickliche, in Wasser unlösliche, bei 250° siedende, stinkende Flüssigkeit, welche sich an der Luft von selbst entzündet. — Bei langsamer Oxydation geht es in eine krystallisirbare Säure über. Bei Einwirkung von Salzsäuregas entsteht erst festes *salzsaures Bimethylphosphin*, welches sich später wieder verflüssigt und zuletzt in salzsaures Trimethylphosphin und ein gelbes, geschmackloses Pulver = $(C^2H^3)^2P^4$ zerfällt. Das krystallisirte salzsaure Bimethylphosphin löst sich in Wasser von 0° unverändert, gibt aber, damit erwärmt, eine Säure, die auch durch Oxydation des Trimethylphosphins erhalten werden kann, und ein Gas $(C^2H^3)H^2P$. Letzteres verbindet sich mit dem gleichen Maass Sauerstoff zu einer sauren Flüssigkeit und mit dem doppelten Maass Salzsäuregas zu einem krystallinischen Körper, aus welchem es durch Wasser wieder frei gemacht wird. Thénard.

* Trimethylphosphin $C^2(C^2H^3)^2PH, H^2 = (C^2H^3)^3P$. (IV. 509).

P. Thénard (1846). *Compt. rend.* 25, 892; *Phil. Trans.* 32, 153; *Chem. Centr.* 1848, 77.
Cahours und Hofmann. *Compt. rend.* 41, 831; *Chem. Centr.* 1855, 884. — *Ann. Pharm.* 104, 29; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 5; *Chem. Centr.* 1858, 1.
Hofmann. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 59.

Die Darstellung ist ganz wie die des Triäthylphosphins (siehe dieses), indem man unter Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmassregeln aus dem durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Zinkmethyl erhaltenen Trimethylphosphin-Chlorzink die Base mittelst Kali frei macht. Wegen ihrer grossen Flüchtigkeit muss während der letztgenannten Operation der Wasserstoffform ein sehr langsamer sein und sorgfältige Abkühlung der Vorlage stattfinden. — Farblose, durchsichtige. leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von unerträglichem Geruch. Kocht bei 40 — 42° und ist leichter als Wasser. — Raucht an der Luft und umgibt sich, indem es begierig Sauerstoff aufnimmt, rasch mit einem Krystallnetz von Trimethylphosphinoxyd; dabei erfolgt leicht Entzündung. Gegen *Schwefel*, *Selen*, *Jod*, *Brom*, *Chlor*, *Schwefelkohlenstoff*, *Schwefelcyanphenyl* und *Senföl* verhält sich das Trimethyphosphin ganz wie Triäthylphosphin (siehe dieses), nur sind die Wirkungen noch raschere und kräftigere. Cahours und Hofmann. Hofmann.

Schwefelkohlenstoff-Trimethylphosphin. $(C^2H^3)^3P, 2CS^2$. — Wird durch directe Vereinigung beider Bestandtheile, am besten in weingeistiger oder vinätherischer Lösung, erhalten. Rothe Krystalle, welche etwas blasser, flüchtiger und veränderlicher sind als die entsprechende Aethylverbindung (siehe diese). Sie verwandeln sich beim Aufbewahren in vinätherischer Lösung sehr rasch in Schwefel-Trimethylphosphin. Halten 31,95 Proc. C und 6,08 H. (Rechn. 31,58 Proc. C und 5,92 H). Hofmann.

Trimethylphosphinoxyd. $(C^2H^3)^3P, O^2$. — Entsteht aus dem Trimethylphosphin durch Sauerstoffaufnahme und durch Erhitzen von Quadrimethylphosphoniumoxydhydrat. $(C^2H^3)4\,PO, HO = (C^2H^3)3\,P, O^2 + C^2H^4$. — Zerfliessliche Krystalle. Cahours und Hofmann. Bildet mit *Jod-*

zink, *Dreifach-Chlorgold* und *Zweifach-Chlorplatin* krystallisirende Verbindungen. HOFMANN.

Schwefel-Trimethylphosphin. $(C^2H^3)^3P, S^2$. — Krystallisirt aus wässriger Lösung in dicken, vierseitigen, bei 105° schmelzenden Prismen. CAHOURS und HOFMANN.

Selen-Trimethylphosphin. $(C^2H^3)^3P, Se^2$. — Krystallisirt gut, schmilzt bei 84°, schwärzt sich an der Luft unter Abscheidung von Selen und Verbreitung des Geruchs von Mesitylen. CAHOURS und HOFMANN.

Chlorplatin-salzsaures-Trimethylphosphin. $(C^2H^3)^3P, HCl, PtCl^2$. — Die salzsaure Lösung des Trimethylphosphins gibt mit Zweifach-Chlorplatin einen orangegelben, undeutlich krystallisirten Niederschlag. Zersetzt sich bei 100°. Hält 34,86 Proc. Pt (Rechn. 34,97 Pt). CAHOURS und HOFMANN.

* Quadrimethylphosphonium-Verbindungen. (IV. 509.)

(Quadrimethylphosphonium $= C^2(C^2H^3)^3P, H^3 = (C^2H^3)^4P$).

CAHOURS und HOFMANN (1857). *Ann. Pharm.* 104, 31; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 5; *Chem. Centr.* 1858, 1.

Phosphomethylium-Verbindungen, CAHOURS und HOFMANN. *Tetramethylphosphonium-Verbindungen*, HOFMANN.

Quadrimethylphosphoniumoxyd-Hydrat. $(C^2H^3)^4PO, HO$. — Wird in wässriger Lösung durch Behandlung von Jod-Quadrimethylphosphonium mit Silberoxyd erhalten.

Jod-Quadrimethylphosphonium. $(C^2H^3)^4PJ$. — Die bei Einwirkung von Jodformafer auf vinätherisches Trimethylphosphin entstehende Krystallmasse wird aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, silberglänzende, an der Luft langsam sich röthende Krystalle. Halten 58,14 Proc. J (Rechn. 58,25 J).

Chlorgold-Chlor-Quadrimethylphosphonium. $(C^2H^3)^4PCl, AuCl^3$. — Entsteht beim Versetzen des wässrigen Chlorsalzes mit Dreifach-Chlorgold. Hält 45,98 Proc. Au (Rechn. 45,81 Proc. Au).

Chlorplatin-Chlor-Quadrimethylphosphonium. $(C^2H^3)^4PCl, PtCl^2$. — Der durch Zweifach-Chlorplatin in der Lösung des Chlorsalzes entstehende Niederschlag krystallisirt aus kochendem Wasser in gut ausgebildeten Octaëdern. Hält 33,30 Proc. Pt (Rechn. 33,32 Proc. Pt). CAHOURS und HOFMANN.

Stickstoffkern C^2NH^3.

Methylamin. $C^2NH^5 = C^2NH^3, H^2 = (C^2H^3)H^2N$. (IV. 509.)

WURTZ (1859). *Compt. rend.* 28, 223 und 323; 29, 169 und 203; *J. pr. Chem.* 47, 345; *Ann. Pharm.* 71, 330; *Chem. Centr.* 1849, 264; *Chem. Gaz.* 1849, 115. — *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 443; *J. pr. Chem.* 52, 193; *Ann. Pharm.* 76, 317; *Chem. Centr.* 1851, 166 unn 177.

HOFMANN. *Phil. Trans.* 1851, 2, 357; *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 108; *Ann. Pharm.* 79, 16; *J. pr. Chem.* 53, 390; *Chem. Centr.* 1851, 772 und 787.

Methylamine, Methyliaque, Methammine. $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Bildung. 1. Beim Kochen von Cyan- oder Cyanur-Formester mit concentrirtem wässrigem Kali. $C^2H^3O, C^2NO + 2(KO, HO) = C^2NH^5 + 2(KO, CO^2)$. WURTZ. — 2. Bei Einwirkung von Kalihydrat auf Methylharnstoff. $C^4N^2H^6O^2 + 2(KO, HO) = C^2NH^5 + NH^3 + 2(KO, CO)^2$. WURTZ. — 3. Bei Einwirkung von Jodformafer auf Ammoniak. Es entstehen gleichzeitig Hydriodsalze von Bimethylamin und Trimethylamin und vorwiegend Jodquadrimethylammonium. HOFMANN. — 4. Beim Erhitzen von Salpeterformester mit weingeistigem Ammoniak, JUNCADELLA (*Compt. rend.* 48, 342), oder concentrirtem wässrigem Ammoniak, LEA (*N. Sillim. Am. J.* 33, 227 und 336). — 5. Bei Behandlung von wässriger Blausäure mit Zink und Schwefelsäure oder von weingeistiger Blausäure mit Zink und Salzsäure. $C^2NH + 4H = C^2NH^5$. MENDIUS (*Ann. Pharm.* 121, 139). — 6. Beim Ueberleiten eines trocknen Gemenges von Blausäuredampf und Wasserstoffgas über Platinschwarz, welches sich in einem auf 110° erhitztem Rohre befindet. DEBUS (*Ann. Pharm.* 128, 200). 7. Bei Behandlung von Chlorpikrin mit Eisenfeile nnd Essigsäure oder mit Eisenvitriol und Kalilauge. GEISSE (*Ann. Pharm.* 109, 282). — 8. Beim Erhitzen von weingeistigem Schwefelformester mit Ammoniak auf 120°. $C^2H^3O, SO^2 + 2NH^3 = C^2NH^5 + NH^4O, SO^2$. CARIUS (*Ann. Pharm.* 110, 209). — 9. Aus Aceton, wenn man eine Mischung von 2 Th. Aceton, 1 Th. Salpetersäure und 1 Th. Wasser nach 4—5tägiger Einwirkung des elektrischen Stroms mit kohlensaurem Kali sättigt und die trockne Salzmasse mit überschüssigem Kali destillirt. RICHE (*Compt. rend.* 49, 176). — 10. Bei der trocknen Destillation von rohem essigsaurem Kalk. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 1853, 409). — 11. Beim Erhitzen von Holzgeist mit Salmiak auf 300° oder mit Jodammonium auf 100°. BERTHELOT (*Compt. rend.* 34, 801). — 12. Beim Erhitzen von trocknem Glycocoll mit wasserfreiem Baryt. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 322). — 13. Beim Erhitzen von Kreatin und Sarkosin mit Natronkalk. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 41, 1258). — 14. Bei der Einwirkung von Chlor auf Caffëin, ROCHLEDER (*Ann. Pharm.* 69, 120) und Theobromin, ROCHLEDER und HLASIWETZ (*Wien. Akad. Ber.* 1850, 266). — 15. Bei der Destillation von Morphin mit überschüssigem Kalihydrat bei 200°. WERTHEIM (*Ann. Pharm.* 73, 210). — 16. Bei längerem Erhitzen von Codëin mit 4—5 Th. Kalihydrat auf 120 bis 175°. ANDERSON (*Edinb. Trans.* 20, 1, 57). — 17. Bei der trocknen Destillation thierischer Materien. Findet sich daher im rohen Knochenöl. ANDERSON (*Edinb. Trans.* 20, 2, 247).

Darstellung. 1. Man kocht Cyanurformester mit concentrirtem wässrigem Kali, fängt das auftretende Gas, nach vorheriger Abkühlung, in Wasser auf, sättigt mit Salzsäure nnd verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird in kochendem absolutem Weingeist aufgenommen. Das beim Erkalten der Lösung krystallisirende salzsaure Methylamin liefert bei gelindem Erhitzen mit der

doppelten Menge Aetzkalk reines Methylamingas, welches man mittelst festem Kali trocknet und über Quecksilber auffängt. WURTZ. — 2. Ueberlässt man ein Gemisch von 14 Maass Salpeterformester und 15 Maass völlig gesättigter Ammoniakflüssigkeit in verstöpselten und nur zu 1/8 gefüllten Flaschen der Ruhe, so ist die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur in 5—7 Tagen, bei häufigem Schütteln aber, und wenn man am zweiten und dritten Tage auf 32—38° erwärmt, schon in 3 Tagen beendet. Wird das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren auf 82—88° erwärmt, so vollendet sich die Zersetzung in 3 Stunden. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Kali oder Kalk destillirt und das genau mit Oxalsäure gesättigte Destillat im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand tritt an kochenden 95proc. Weingeist nur oxalsaures Methylamin ab, während das oxalsaure Ammoniak ungelöst bleibt. Nachdem ersteres durch 3—4maliges Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist gereinigt ist, kann daraus zwar direct durch Destillation mit Kali das Methylamin abgeschieden werden, um indess das starke Stossen dieser Mischung zu vermeiden, verwandelt man es besser zuvor durch Chlorbaryum oder salpetersauren Baryt in das salz- oder salpetersaure Salz und destillirt diese mit Kali. LEA (*N. Sillim. Amer. Journ.* 33, 227 und 366).

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges Gas, etwas unter 0° sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtend. WURTZ. Dampfdichte (bei 43°) 1,08, IZARN. Bläut geröthetes Lackmus. Riecht stark ammoniakalisch und zugleich fischartig. WURTZ.

				Maass	Dichte
2C	12	38,70	C-Dampf	2	0,8320
N	14	45,16	N-Gas	1	0,9706
5H	5	16,14	H-Gas	5	0,3465
$(C^2H^3)H^2N$	31	100,00	Methylamingas	2	2,2491
				1	1,1245

Zersetzungen. 1. Das Methylamingas zerfällt in der *Rothglühhitze* in blausaures Ammoniak, Blausäure, Sumpfgas und Wasserstoff. WURTZ. — 2. Beim Durchschlagen eines kräftigen *Funkenstroms* des RUHMKORF'schen Apparats entstehen weisse Dämpfe, die sich zu langen Nadeln von blausaurem Ammoniak verdichten. Bei längerer Einwirkung bekleiden sich die Wandungen der Röhre mit einer braunen theerartigen Substanz. Es gelingt jedoch nicht, allen Stickstoff und Wasserstoff im freien Zustande zu erhalten. BUFF und HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129). — 3. Es *entzündet* sich in Berührung mit einem flammenden Körper und verbrennt mit gelblicher Flamme. WURTZ. — 4. *Jod* erzeugt neben Hydriod-Methylamin granatrothes, beim Erhitzen sich ohne Explosion zerlegendes *Bijodmethylamin*, $C^2NH^3J^2$. *Chlor* und *Brom* verhalten sich entsprechend. — 5. *Kalium* zerlegt in höherer Temperatur vollständig in Wasserstoff und Cyankalium. WURTZ. — 6. Bei Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan entsteht *Cyanmethylamid.* $2\,C^2NH^5 + C^2NCl = C^2NH^5,HCl + C^2NH^4(C^2N)$. CAHOURS und CLOËZ (*Compt. rend.* 38, 354).

Verbindungen. 1 Maass *Wasser* verschluckt bei 12°,5 1150 Maass Methylamingas, bei 25° 959 Maass. WURTZ.

Methylaminsalze. Das Methylamin fällt dem Ammoniak ähnlich die Lösungen der *Magnium-, Chrom-, Uran-, Manganoxydul-, Wismuth-, Zink-, Kadmium-, Zinn-, Blei-,* (das salpetersaure, *nicht* das

essigsaure Salz), *Eisen-*, *Kobalt-*, *Nickel-*, *Kupfer-*, *Quecksilber-*, *Gold-* und *Platin*salze. Sein Ueberschuss löst die in *Zink-*, *Kupfer-*, *Silber-* und *Gold*salzen entstandenen Niederschläge. Die Lösung des Silberniederschlags setzt beim freiwilligen Verdunsten einen schwarzen, nicht explosiven Körper ab. WURTZ. Es fällt *Chlorcerium* weiss, *salpetersaures Ceroxyd* schmutzig-weiss, *schwefelsaure Beryll-*, *Alaun-* und *Zirkonerde* weiss, *Dreifach-Chlorantimon* weiss, *Dreifach-Chlormolybdän* röthlich und *Anderthalb-Chlorruthenium* braun. Sein Ueberschuss löst den *Alaunerde*niederschlag. LEA.

Kohlensaures-Methylamin. — Durch Destillation von geschmolzenem salzsaurem Methylamin mit kohlensaurem Kalk erhält man eine dicke Flüssigkeit, welche ausgeschiedenes wasserfreies kohlensaures Methylamin enthält. Dieses löst sich theilweise beim Erwärmen, und beim Erkalten krystallisiren harte, zerfliessliche, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigende Prismen des Salzes C^2NH^5, HO, CO^2. WURTZ.

			WURTZ, Mittel
3C	18	29,03	31,45
N	14	22,59	—
6H	6	9,67	9,5
3O	24	38,71	—
$(C^2H^3)H^2N, HO, CO^2$	62	100,00	

Schwefelsaures Methylamin. — Krystallisirt nicht. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Beim Verdampfen der Lösung mit cyansaurem Kali bleibt ein Rückstand von schwefelsaurem Kali und Methylharnstoff. WURTZ.

Hydriod-Methylamin. C^2NH^5, HJ. — Farblose, an der Luft sich bräunende Blätter. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. WURTZ.

Hydrobrom-Methylamin. C^2NH^5, HBr. — Grosse, fettglänzende, in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Blätter. WURTZ.

			WURTZ
2C	12	10,71	10,89
N	14	12,50	—
6H	6	5,36	5,65
Br	80	71,43	—
$(C^2H^3)H^2N, HBr$	112	100,00	

Salzsaures Methylamin. C^2NH^5, HCl. — Darstellung siehe oben. — Grosse, irisirende, leicht zerfliessende Blätter, die erst über 100° schmelzen und sich in höherer Temperatur in dichten, weissen Dämpfen verflüchtigen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. WURTZ.

			WURTZ
2C	12,0	17,77	17,45
N	14,0	20,83	—
6H	6,0	8,88	8,78
Cl	35,5	52,52	52,45
$(C^2H^3)H^2N, HCl$	67,5	100,00	

Salpetersaures Methylamin. C^2NH^5, HO, NO^5. — Verlängerte rhombische Prismen. Zerfliessen an der Luft, zersetzen sich beim Erhitzen, sind leicht löslich in Wasser und Weingeist. WURTZ.

			Wurtz
2 C	12	12,77	12,22
2 N	28	29,79	—
6 H	6	6,38	6,44
6 O	48	51,06	—
$(C^2H^3)H^2N, HO, NO^5$	94	100,00	

Chlorquecksilber-salzsaures Methylamin. $C^2NH^5, HCl, HgCl$. — Wird beim Abdampfen einer gemischten Lösung gleicher Atome der Bestandtheile in leicht löslichen Krystallen erhalten. Wurtz.

Chlorgold-salzsaures Methylamin. $C^2NH^5, HCl, AuCl^3$. — Man verdunstet eine gemischte Lösung von Dreifach-Chlorgold und salzsaurem Methylamin. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther. Wurtz.

			Wurtz
2 C	12	3,21	3,03
N	14	3,77	—
6 H	6	1,60	1,60
4 Cl	142	38,07	37,82
Au	199	53,35	—
$(C^2H^3)H^2N, HCl + AuCl^3$	373	100,00	

Einfach-Chlorplatinsalzsaures Methylamin. — a. $2 C^2NH^5, 2 PtCl = C^4N^2PtH^9, HCl, PtCl$. — Uebergiesst man in Wasser vertheiltes Einfach-Chlorplatin mit Methylamin, so verwandelt es sich unter Erhitzung in einfach-chlorplatinsalzsaures Methylamin. — Chromgrünes Pulver. Entspricht dem grünen Platinsalz von Magnus. Hält 59,75 Proc. Pt (Rechn. 59,72 Pt). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure scheidet sich unter Entwicklung rother Dämpfe ein graues Pulver, wahrscheinlich metallisches Platin aus, und das gelbe Filtrat gibt beim Erkalten Krystalle, welche vermuthlich dem Platinsalz von Gros entsprechen. Wurtz.

b. $2 C^2NH^5, PtCl = C^4N^2PtH^9, HCl$. — Man erhitzt das Salz „a" einige Zeit im zugeschmolzenen Kölbchen mit überschüssigem Methylamin im Wasserbade. Es löst sich bis auf einen geringen schwarzen, pulvrigen Rückstand. Der Ueberschuss des Methylamins wird abdestillirt und das Filtrat zum Syrup abgedunstet, der beim Erkalten zu einer Krystallmasse gesteht. Man krystallisirt wiederholt aus Wasser und zuletzt aus Weingeist um. — Entwickelt bei 160° Methylamingas. Löst sich leichter in Weingeist, als in Wasser. Wurtz.

			Wurtz, Mittel
4 C	24,0	12,28	12,32
2 N	28,0	14,25	—
10 H	10,0	5,09	5,11
Cl	35,5	18,10	—
Pt	98,6	50,28	50,00
$2 C^2NH^5, PtCl$	196,1	100,00	

Löst man den erwähnten schwarzen, pulvrigen Rückstand in kochendem Wasser, so schiessen beim Erkalten kleine, glänzende Krystalle an, wahrscheinlich $C^2NH^5, PtCl = C^2NPtH^4, HCl$. Wurtz.

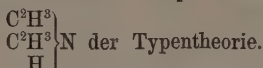
Zweifach-Chlorplatinsalzsaures Methylamin. $C^2NH^5, HCl, PtCl^2$. — Goldgelbe Schuppen. Löslich in kochendem Wasser; unlöslich in Weingeist. Wurtz.

			Wurtz
2 C	12	5,0	5,3
N	14	6,1	—
6 H	6	2,5	2,8
3 Cl	106,5	44,9	44,4
Pt	98,6	41,5	41,4
$(C^2H^3)H^2N, HCl, PtCl^2$	237,1	100,00	

Chlorpalladium-Methylamin. $C^2NH^5, HO, PdCl$? — Fleischfarbige Nadeln, welche auf Zusatz von überschüssigem Methylamin zu einer Lösung von Chlorpalladium entstehen. Halten, über Schwefelsäure getrocknet, 42,45 Proc. Pd (Rcchn. 41,38 Proc. Pd). Bei Anwendung von weniger Methylamin entsteht eine tief braunrothe Flüssigkeit, welche beim Verdunsten braunrothe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystallblättchen (C^2NH^5, HCl, PdCl) liefert. Lea.

* Bimethylamin. $C^2(C^2H^3)NH^2, H^2 = (C^2H^3)^2HN$. (IV. 509.)

Gössmann und Petersen (1857). *Ann. Pharm.* 102, 317; *J. pr. Chem.* 71, 490; *Chem. Centr.* 1857, 202. —
A. W. Hofmann. *Compt. rend.* 55, 749; *Chem. Centr.* 1863, 108.


$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ der Typentheorie.

Vorkommen. Im peruanischen Guano. Lucius (*Ann. Pharm.* 103, 105).

Bildung und Darstellung. 1. Man destillirt trocknes schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak mit dem Vierfachen eines Gemenges von Aetzkalk und Kalkhydrat und fängt das entweichende Gas in verdünnter Salzsäure auf. Es entsteht eine Lösung von Salmiak und salzsaurem Bimethylamin, welche nach dem Eintrocknen durch Vinäther-Weingeist getrennt werden. Letzteres entwickelt beim Erwärmen mit Kali gasförmiges Bimethylamin. Auch beim Erhitzen von trocknem schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150°, oder bei Destillation seiner vorher einige Zeit erwärmten wässrigen Lösung wird Bimethylamin gebildet. Gössmann und Petersen. — Dieses Verfahren liefert nur äusserst geringe Mengen von Bimethylamin. Hofmann. — 2. Erhitzt man eine weingeistige Lösung von Ammoniak mit Jodformafer, so erstarrt sie bald zu einer Krystallmasse von Hydriod-Ammoniak, -Methylamin, -Bimethylamin, -Trimethylamin und Jodquadrimethylammonium, von denen letzteres wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht zu trennen ist. Werden die vier ersteren mit Kali destillirt und die auftretenden Dämpfe durch eine stark abgekühlte Röhre geleitet, so verdichten sich darin das Bimethylamin, Trimethylamin und ein Theil des Methylamins, während der Rest des letzteren und das Ammoniak gasförmig entweichen. Behandelt man das Gemenge der drei Basen mit Oxalvinester, so bleibt das Trimethylamin unverändert, das Methylamin geht in Bimethyloxamid über und das Bimethylamin in Bimethyloxalvinamester = $C^4H^5(C^2H^3)^2N, C^4O^6$, welcher durch kaltes Wasser von dem schwerer löslichen Bimethyloxamid getrennt werden kann und beim Destilliren mit Kalihydrat in oxalsaures Kali und eine

weingeistge Lösung von Bimethylamin zerfällt. Diese wird in das trockne salzsaure Salz verwandelt, welches beim Erwärmen mit Kali reines Bimethylamin liefert. HOFMANN.

Eigenschaften. Siedet zwischen —10° bis +15°, GÖSSMANN und PETERSEN, zwischen 8—9°, HOFMANN. Riecht stark ammoniakalisch. Ist brennbar. GÖSSMANN und PETERSEN.

Verbindungen. Salzsaures Bimethylamin. $(C^2H^3)^2HN, HCl$. — Darstellung s. oben. Weisse, blättrig-krystallinische, leicht schmelzbare, zerfliessliche Masse. Sehr leicht in Wasser, leicht in Weingeist, aber viel schwieriger in Vinäther löslich. Hält 43 Proc. Cl (Rechn. 43,55 Proc.) GÖSSMANN und PETERSEN.

Chlorgold-salzsaures Bimethylamin. $(C^2H^3)^2HN, HCl, AuCl^3$. — Krystallisirt gut. HOFMANN.

Chlorplatin-salzsaures Bimethylamin. $(C^2H^3)^2HN, HCl, PtCl^2$. — Zweifach-Chlorplatin erzeugt in der Lösung des salzsauren Salzes einen gelben Niederschlag, welcher sich in Wasser ziemlich schwer, noch weniger in Weingeist und Vinäther löst. GÖSSMANN und PETERSEN. — Krystallisirt in sehr schönen langen Nadeln. HOFMANN. Hält 39,34—39,62 Proc. Pt (Rechn. 39,31 Proc.) GÖSSMANN und PETERSEN. Das aus Guano dargestellte Salz hält 39,21—39,48 Proc. Pt und 42,84 Proc. Cl (Rechn. 42,32 Cl). LUCIUS.

* Trimethylamin. $C^2(C^2H^3)^2NH, H^2 = (C^2H^3)^3N$. (IV. 509.)

WINKLES und HOFMANN (1852). *Ann. Pharm.* 83, 116; *Compt. rend.* 35, 62; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 68. — *Chem. Soc. Qu. J.* 7, 63; *Ann. Pharm.* 93, 321; *J. pr. Chem.* 64, 87; *Chem. Centr.* 1854, 504.

Wurde von WERTHEIM, WALZ, DESSAIGNES, WITTSTEIN u. A. anfangs für das isomere Propylamin gehalten.

$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Vorkommen. In den Blättern von Chenopodium Vulvaria. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 33, 358). WALZ (*N. Jahrb. Pharm.* 24, 227). WITTSTEIN (*Viertelj. Pharm.* 8, 33). WICKE (*Ann. Pharm.* 124, 338). — In den Blüthen von Crataegus monogyna, Sorbus aucuparia und Pyrus communis. WITTSTEIN (*Viertelj. Pharm.* 2, 402). — Im Saft der Runkelrübenblätter. HESSE (*J. pr. Chem.* 70, 60). — Im Mutterkorn (Secale cornutum). WALZ (*N. Jahrb. Pharm.* 24, 242). WINCKLER (*N. Repert.* 1, 116). — Im Brand der Spelze, des Weizens und der Gerste. WALZ (*N. Jahrb. Pharm.* 2, 32). RITTHAUSEN (*J. pr. Chem.* 88, 147). — In der Häringslake. WERTHEIM (*Wien. Akad. Ber.* 6, 113). WINKLES und HOFMANN. — In den Flusskrebsen (?). WITTSTEIN (*Viertelj. Pharm.* 8, 33). — Im Kalbsblut. DESSAIGNES (*N. J. Pharm.* 32, 43). — Im Menschenharn, wenigstens in der daraus durch Destillation zu erhaltenden Flüssigkeit. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 43, 670). — Im Guano (?). HESSE (*J. pr. Chem.* 71, 471).

Bildung. 1. Bei der Einwirkung von Jodformafer auf Ammoniak, Methylamin und Bimethylamin. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 79, 16). — 2. Beim Erhitzen von Quadrimethylammoniumoxydhydrat oder von Jodquadrimethylammonium. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 93, 325). — 3. Bei

der Einwirkung von Cyanformester auf Methyloxyd-Natron. $C^2H^3O, C^2NO + 2(C^2H^3O, NaO) = (C^2H^3)^3N + 2(NaO, CO^2)$. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 103, 352). — 4. Beim Erhitzen von Narkotin, WERTHEIM (*Ann. Pharm.* 75, 80) und Codeïn, ANDERSON (*Edinb. Trans.* 20, 1, 57), mit Kalihydrat. — 5. Bei der Fäulniss der Hefe, A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 70, 65) und des Weizenmehls, SULLIVAN (*Atlantis* 1, 202). — 6. Bei der trocknen Destillation der Knochen. Hier ist angenommen, dass das von ANDERSON (*Edinb. Trans.* 20, 2, 247) im Knochentheeröl aufgefundene Propylamin Trimethylamin war. — 7. Beim Einwirken von Jodvinafer auf weingeistiges Aldehyd-Ammoniak (s. dieses). SAENZ DIEZ (*Ann. Pharm.* 90, 301).

Darstellung. 1. Häringslake wird mit Kalk einer Dampfdestillation unterworfen, das Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der im Rückstande befindliche Salmiak von den salzsauren organischen Basen durch absoluten Weingeist getrennt. Letztere werden nach Entfernung des Weingeists in concentrirter wässriger Lösung durch eine Sicherheitsröhre in eine mit Aetzkalk gefüllte Retorte gebracht. Die Zersetzungswärme genügt zur Verflüchtigung der in Freiheit gesetzten Basen, von denen die minder flüchtigen sich in einer zweihalsigen Vorlage verdichten, während das flüchtigere Trimethylamin in mehreren stark erkälteten U-Röhren aufgefangen wird. WINKLES und HOFMANN. — 2. Man behandelt das Gemenge von Methyl-, Bimethyl- und Trimethylamin, welches aus Jodformafer und Ammoniak, wie oben beim Bimethylamin angegeben, bereitet wird, mit Oxalvinester und trennt das unverändert bleibende Trimethylamin durch Destillation im Wasserbade, HOFMANN (*Compt. rend.* 55, 749).

Eigenschaften. Wasserhelle, zwischen 4 und 5° siedende Flüssigkeit.

Zersetzungen. 1. Der *Funkenstrom* des RUHMKORFF'schen Apparats zersetzt Trimethylamin nur langsam unter Ausscheidung einer dunklen, theerartigen Substanz; es wird nicht die ganze Menge des Stickstoffs und Wasserstoffs gasförmig erhalten. BUFF und HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129). — 2. Das Trimethylamin ist *brennbar;* selbst eine Mischung mit der gleichen Menge Wasser ist noch entzündlich und brennt wie Vinäther. WINKLES und HOFMANN. — 3. *Cyangas* wird unter dunkelbrauner Färbung und Ausscheidung eines braunen paracyanähnlichen Niederschlags absorbirt. NACHBAUR (*Ann. Pharm.* 110, 310).

Verbindungen. *Wasser* und *Weingeist* verschlucken das Trimethylamingas so heftig wie Ammoniak. WINKLES und HOFMANN.

Salzsaures Trimethylamin. — Zerfliessliches Salz. WINKLES und HOFMANN.

Schwefelsaures Alaunerde-Trimethylamin. $Al^2O^3, 3SO^3 + (C^2H^3)^3N, SO^3 + 24HO$. — Eine gemischte wässrige Lösung von schwefelsaurem Trimethylamin und schwefelsaurer Alaunerde scheidet beim freiwilligen Verdunsten grosse, farblose, völlig durchsich-

tige, dem Kalialaun im Ansehen gleichende Krystalle aus. Sie schmelzen bei 100°, blähen sich über 120° unter Verlust des Krystallwassers bedeutend auf, riechen nach Häringen und schmecken süsslich-zusammenziehend. Wasser löst sie leicht. Halten 32,38 Proc. SO^3 und 44,83 Proc. HO (Rechn. 32,89 SO^3 und 44,40 HO). RECKENSCHUSS (*Ann. Pharm.* 83, 344).

Chorplatin-salzsaures Trimethylamin. — Orangefarbene Octaëder.

			WINKLES Aus Häringslake.	WICKE Aus Crataegus oxyacantha.	RITTHAUSEN Aus Weizenbrand.
6 C	36	13,575	13,377	—	—
N	14	5,279	—	—	—
10 H	10	3,771	3,776	—	—
3 Cl	106,5	40,161	—	—	—
Pt	98,68	37,214	37,265	37,200	36,9
$(C^2H^3)^3N, HCl, PtCl^2$	265,18	100,000			

Chlorpalladium-salzsaures Trimethylamin. — Krystallisirt gut, schmilzt bei 100°, riecht nach Häringen. RECKENSCHUSS.

* Quadrimethylammonium-Verbindungen. (IV. 509.)



Quadrimethylammonium = $C^2(C^2H^3)^3N, H^3 = (C^2H^3)^4N$.

HOFMANN (1851). *Phil. Trans.* 1851, 2, 357; *Ann. Pharm.* 79, 11; *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 108; *N. J. Pharm.* 20, 220; *J. pr. Chem.* 53, 390; *Chem. Centr.* 1851, 787.

WELTZIEN. *Ann. Pharm.* 86, 292. — *Ann. Pharm.* 91, 33; *J. pr. Chem.* 63, 318; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 123. — *Ann. Pharm.* 99, 1; *J. pr. Chem.* 70, 81; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 113.

Tetramethylammonium-Verbindungen. HOFMANN.

Quadrimethylammoniumoxydhydrat. $(C^2H^3)^4NO, HO$. — Digerirt man die wässrige Lösung des Jodquadrimethylammoniums mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird Jodsilber abgeschieden, und das Filtrat trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse ein, welche geröthetes Lackmus stark bläut, an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, beim Erhitzen sich stark aufbläht, dann vollkommen sich verflüchtigt und ohne Entwicklung eines permanenten Gases ein stark alkalisches Destillat liefert, welches Trimethylamin und Holzgeist enthält. Sie bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. HOFMANN.

Jod-Quadrimethylammonium. — Beim Erhitzen von Jodformafer mit concentrirtem wässrigem Ammoniak entstehen neben Hydriod-Methylamin-, -Bimethylamin und -Trimethylamin in überwiegender Menge Hydriod-Ammoniak und Jodquadrimethylammonium, von denen letzteres beim Erkalten der gebildeten Lösung in weissen Nadeln herauskrystallisirt und durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser völlig rein erhalten wird. Bei Anwendung von weingeistigem Ammoniak vollendet sich die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden. HOFMANN. — Jodformafer

vereinigt sich auf's Heftigste mit wasserfreiem Trimethylamin, ruhiger, wenn letzteres mit Weingeist verdünnt ist. Man erhitzt das gebildete Jodquadrimethylammonium, um den Ueberschuss des Jodformafers zu entfernen und krystallisirt es aus siedendem Wasser. WINKLES (*Ann. Pharm.* 93, 327). — Es schmeckt sehr bitter, löst sich in Wasser, ist aber in absolutem Weingeist beinahe und in Vinäther völlig unlöslich. HOFMANN. — Krystallisirt viergliedrig. SCHABUS (Näheres: *Ann. Pharm.* 99, 19).

			WINKLES	HOFMANN, Mittel
8 C	48	23,87	23,89	—
N	14	6,96	—	—
12 H	12	5,97	6,00	—
J	127	63,20	63,42	62,94
$(C^2H^3)^4NJ$	201	100,00		

Jod-Quadrimethylammonium-Jodoform. — Bildet sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Jodformafer und Ammoniak auf Jodstickstoff (NJ^3) neben Fünffach-Jodquadrimethylammonium, wird aber am leichtesten rein erhalten, wenn man eine gemischte weingeistige Lösung von Jodoform und Ammoniak mit Jodformafer versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich schwefelgelbe Nadeln ab, welche wie Jodoform riechen, süss und gewürzhaft schmecken, in Wasser, Vinäther und gewöhnlichem Weingeist fast unlöslich, in absolutem Weingeist schwer löslich sind. STAHLSCHMIDT (*Pogg.* 119, 421).

			STAHLSCHMIDT
12 C	72	7,28	7,35
N	14	1,42	1,11
14 H	14	1,42	1,52
7 J	889	89,88	89,80 (im Mittel)
$(C^2H^3)^4NJ, 2\,C^2HJ^3$	979	100,00	

Dreifach-Jodquadrimethylammonium. $(C^2H^3)^4N, J^3$. — Versetzt man eine wässrig-weingeistige Lösung von Jodquadrimethylammonium mit weingeistiger Jodlösung, so krystallisirt zuerst Fünffach-Jodquadrimethylammonium heraus, während die späteren Krystallisationen Gemenge von diesem und Dreifach-Jodquadrimethylammonium sind. Letzteres wird durch Aussuchen geschieden und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Bei Ueberschuss von Jod entsteht nur die erstgenannte Verbindung. — Zwei- und zweigliedrige, dunkelviolette, stark glänzende Prismen. (Näheres über Krystallform von SCHABUS s. *Ann. Pharm.* 99, 2; über das optische Verhalten s. HAIDINGER, *Wien. Akad. Ber.* 15, 200). Hält 83,5 Proc. J (Rechn. 83,7 J). — Beim Erwärmen mit Silberoxyd wird Jodsilber abgeschieden, und die abfiltrirte, Lackmus stark bläuende Flüssigkeit hält Quadrimethylammoniumoxydhydrat und jodsaures Quadrimethylammoniumoxyd. WELTZIEN.

Fünffach-Jodquadrimethylammonium. — Wird beim Vermischen einer erwärmten Lösung von Jodquadrimethylammonium mit weingeistiger Jodlösung in sehr kleinen, zwei- und eingliedrigen, dunkelgrüngrauen, metallglänzenden Tafeln erhalten, die bei 120° schmelzen und beim Erkalten zu einer krystallinischen, stark glänzenden

Masse erstarren. WELTZIEN. — Krystallisirt zwei- und eingliedrig. SCHABUS (*Liebig-Kopp* 1855, 540 mit näheren krystall. Ang.)

			WELTZIEN
8 C	48	6,78	6,89
N	14	1,97	—
12 H	12	1,69	1,90
5 J	635	89,56	89,05
$(C^2H^3)^4N, J^5$	709	100,00	

Das Fünffach-Jodquadrimethylammonium entsteht auch bei Einwirkung von überschüssigem Jodformafer auf feuchten Jodstickstoff, NJ^3 (den man erhält durch Vermischen einer gesättigten absolut weingeistigen Lösung von Jod mit der 3—4fachen Menge wässrigen Ammoniaks). Gleichzeitig werden Jodoform und Hydriodsäure gebildet. STAHLSCHMIDT (*Pogg.* 119, 421). — *Kali* löst mit gelber Farbe zu Jod-Quadrimethylammonium, Jodkalium und jodsaurem Kali; Säuren fällen aber aus der kalischen Lösung wieder Fünffach-Jodquadrimethylammonium. STAHLSCHMIDT. — Beim Kochen mit *Wasser* erfolgt Zersetzung unter Bildung von Jod-Quadrimethylammonium. — *Silberoxyd* wirkt genau wie bei der vorhergehenden Verbindung. WELTZIEN. — Uebergiesst man Fünffach-Jodquadrimethylammonium mit concentrirtem wässrigem *Ammoniak*, so verwandelt es sich in eine braunschwarze, beim Reiben schön grün metallglänzende, explosive Verbindung, die auch aus der warm gesättigten weingeistigen Lösung des ersteren durch wässriges Ammoniak gefällt wird. Sie lässt sich nach vorsichtigem Trocknen unzersetzt aufbewahren, explodirt aber bei Berührung mit einer Federfahne, oder bei stärkerem Reiben, oder beim Erhitzen über 100°, oder endlich beim Zusammentreffen mit concentrirter Schwefelsäure. Wird sie vorsichtig einige Zeit etwa auf 100° und dann erst über 130° erhitzt, so hinterbleibt geschmolzenes Fünffach-Jodquadrimethylammonium. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Heisser Weingeist zersetzt. Kalilösung zerlegt erst beim Kochen unter Bildung von etwas Jodoform. Salzsäure macht daraus Jod frei. Mit Hydrothion erfolgt Zersetzung unter Bildung von Jod-Quadrimethylammonium, Hydriodsäure, Hydriod-Ammoniak und Schwefel. Salpetersaures Silberoxyd fällt alles Jod als Jodsilber. Sie hält 6,63 — 7,17 Proc. C, 1,66—1,85 H und 87,1—88,8 J (Rechn. für $(C^2H^3)^4NJ^3 + NHJ^2$ = 6,63 C, 1,79 H und 87,71 J). STAHLSCHMIDT.

Chlor-Quadrimethylammonium. $(C^2H^3)^4N, Cl$. — Zerfliessliche, wahrscheinlich reguläre Krystalle. WELTZIEN.

Quadrichlor-Jodquadrimethylammonium. — Scheidet sich, wenn man jodsaures Quadrimethylammoniumoxyd mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, beim Verdunsten ab. Citronengelbe, sehr lockere, stark nach Chlorjod riechende Substanz. WELTZIEN.

			WELTZIEN
8 C	48	14,0	13,9
N	14	4,0	—
12 H	12	3,6	4,5
J	127	37,0	36,6
4 Cl	142	41,4	38,8
$(C^2H^3)^4N, JCl^4$	342	100,0	

Trichlor-Jodquadrimethylammonium. — Leitet man in eine Lösung von Jodquadrimethylammonium Chlorgas, so entsteht anfangs eine dunkle Fällung von Fünffach-Jodquadrimethylammonium, welche aber bei längerer Einwirkung des Chlors wieder verschwindet. Man erhält eine vollkommen farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen einen citronengelben, der vorhergehenden Verbindung durchaus ähnlichen Körper abscheidet. Dieser bildet sich auch bei Einwirkung von Dreifach-Chlorjod auf Chlorquadrimethylammonium, jedoch kann das Product dieser Einwirkung auch ein Gemenge von Quadrichlor-Jodquadrimethylammonium und Bichlor-Jodquadrimethylammonium sein. WELTZIEN.

			WELTZIEN
8 C	48	15,6	15,3
N	14	4,5	—
12 H	12	4,0	4,5
J	127	41,5	41,6
3 Cl	105,5	34,4	33,4
$(C^2H^3)^4N, JCl^3$	306,5	100,0	

Wasser wirkt zersetzend. Aus der heiss bereiteten wässrigen Lösung krystallisirt beim Erkalten Bichlor-Jodquadrimethylammonium. WELTZIEN.

Bichlor-Jodquadrimethylammonium. — (Darstellung s. oben.) — Citronengelbe, federartig gruppirte, fettglänzende Plättchen des viergliedrigen Systems (Krystallmess. von SCHABUS s. *Ann. Pharm.* 99, 11). Löst sich nicht ohne Zersetzung in Wasser; die Lösung enthält freies Jod. WELTZIEN.

			WELTZIEN, Mittel
8 C	48	17,6	17,0
N	14	5,1	—
12 H	12	4,4	5,0
J	127	46,9	45,1
2 Cl	71	26,0	26,6
$(C^2H^3)^4N, JCl^2$	272	100,0	

Aus den letzten Mutterlaugen gewann WELTZIEN gelbe, glänzende Schuppen, welche er für $C^2(C^2H^2Cl)Ad, (C^2H^3)^2, HJCl^2$ hält. Er fand 15,77 Proc. C und 4,8 Proc. H (Rechn. 15,66 Proc. C und 3,58 H). Das gefällte Gemenge von Chlor- und Jodsilber betrug 168,6 Proc. der angewendeten Substanz (Rechn, 170 Proc.)

Jodquecksilber-Jodquadrimethylammonium. — a. $(C^2H^3)^4N, J + 2\,HgJ$. — Entsteht beim Schütteln einer heissen weingeistigen Lösung von Dreifach-Jodquadrimethylammonium mit metallischem Quecksilber, oder beim Vermischen von Einfach-Jodquecksilber mit überschüssigem Jodquadrimethylammonium in heisser weingeistiger Lösung. — Kleine, hellgelbe, in kaltem Weingeist ziemlich leicht lösliche Prismen. Halten 30,04—30,27 Proc. Hg und 58,18—58,54 Proc. J (Rechn. 30,53 Hg und 58,17 J). RISSE (*Ann. Pharm.* 107, 223).

b. $(C^2H^3)^4N, J + 3\,HgJ$. — Entsteht beim Behandeln der Verbindung „a" mit Einfach-Jodquecksilber, oder wenn man einen Ueberschuss des letzteren mit Jodquadrimethylammonium in heisser weingeistiger Lösung zusammenbringt, oder endlich, wenn man eine heisse

Lösung von Fünffach-Jodquadrimethylammonium bis zur eben eintretenden Entfärbung mit metallischem Quecksilber schüttelt, vom etwa gebildeten Halb-Jodquecksilber abfiltrirt und erkalten lässt. — Citronengelbe, wachsglänzende, in kaltem Weingeist schwer lösliche Schuppen, die bei längerer Einwirkung von metallischem Quecksilber unter Bildung von Halb-Jodquecksilber in die hellgelbe Verbindung „a" verwandelt werden. Halten 34,55—35,11 Proc. Hg und 57,22—57,33 Proc. J (Rechn. 34,02 Hg und 57,59 J). Risse.

Chlorplatin-Chlorquadrimethylammonium. — Tief orangegelbe Octaëder.

			Winkles	Hofmann
8 C	48,00	17,19	17,96	—
N	14,00	5,01	—	—
12 H	12,00	4,30	4,57	—
3 Cl	106,50	38,15	—	—
Pt	98,68	35,35	35,10	35,21
$(C^2H^3)^4N, Cl, PtCl^2$	279,18	100,00		

Stickstoffamidkern C^2NAd^2H.

* Guanidin. $C^2N^3H^5 = C^2NAd^2H$. (IV. 509.)

A. Strecker (1861). *Ann. Pharm.* 118, 159; *Chem. Centr.* 1861, 804; *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 355; *N. Phil. Mag.* 22, 136.

Bildung. 1. Beim Einwirken von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Guanin. Strecker. — 2. Beim Einwirken von Salzsäuregas auf Biuret bei 160—170°. Finckh (*Ann. Pharm.* 124, 332).

Darstellung. Man übergiesst Guanin mit Salzsäure von 1,10 spec. Gew. und versetzt so allmälig, dass keine erhebliche Temperaturerhöhung eintritt, mit krystallisirtem chlorsaurem Kali, bis ersteres gelöst ist. Darauf verdampft man im Wasserbade und zieht den breiartigen Rückstand mit kochendem Aetherweingeist aus. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt Parabansäure. Man sättigt die davon getrennte Mutterlauge mit kohlensaurem Baryt und fügt dann so lange wasserfreien Weingeist hinzu, als dadurch noch eine Fällung (oxalursaurer Baryt, Xanthin-Baryt, Chlorbaryum) bewirkt wird. Wird das Filtrat nun zur Trockne gebracht und der Rückstand nochmals in absolutem Weingeist aufgenommen, so hinterlässt die weingeistige Lösung beim Verdunsten salzsaures Guanidin, welches man zur weiteren Reinigung entweder durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder durch Zersetzen mittelst schwefelsaurem Silberoxyd in schwefelsaures Guanidin verwandelt. Dieses zerlegt man, nachdem es aus seiner wässrigen Lösung durch absoluten Weingeist als zähe, bald krystallinisch werdende Masse gefällt ist, durch Barytwasser, worauf beim Verdunsten des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure die freie Base als krystallinische Masse zurückbleibt. Strecker.

Eigenschaften. Krystallinische Masse. Bläut geröthetes Lackmus stark. Schmeckt kaustisch. Nimmt an der Luft rasch Wasser und Kohlensäure auf und zerfliesst. Strecker.

Zersetzungen. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure scheint salpetersaurer Harnstoff gebildet zu werden. $C^2N^3H^5 + 2HO = C^2N^2H^4O^2 + NH^3$. Strecker.

Verbindungen. Kohlensaures Guanidin. — Man verdunstet die Lösung der freien Base an der Luft, oder zersetzt das schwefelsaure Salz in wässriger Lösung mit kohlensaurem Baryt und verdampft zur Krystallisation. Quadratische Octaëder oder Säulen. Bläuen geröthetes Lackmus stark. Schmelzen beim Erhitzen und geben ausser einem schwer flüchtigen Sublimat Wasser, Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak aus, während ein gelber, mellonartiger Rückstand bleibt. Lösen sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. STRECKER.

			STRECKER
3 C	18	20,0	20,3
3 N	42	46,7	—
6 H	6	6,7	6,7
3 O	24	26,6	—
$C^2N^3H^5,HO,CO^2$	90	100,0	

Schwefelsaures Guanidin. — Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. STRECKER.

Salzsaures Guanidin. — Krystallisirt schwierig in feinen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser, sowie auch in Weingeist und Aetherweingeist lösen. STRECKER.

Salpetersaures Guanidin. — Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. STRECKER.

Chlorplatin-salzsaures Guanidin. — Gelbe Nadeln oder kurze, röthlich-gelbe Säulen. Schmelzen beim Erhitzen unter Schwärzung und Entwicklung weisser, salmiakhaltiger Dämpfe. Lösen sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist. STRECKER.

			STRECKER, Mittel
2 C	12	4,5	4,5
3 N	42	15,8	15,4
6 H	6	2,3	2,3
3 Cl	106,5	40,1	—
Pt	99	37,3	37,2
$C^2N^3H^5,HCl,PtCl^2$	265,5	100,0	

* *Magniumkern* C^2MgH^3.

* Magniummethyl. $C^2MgH^3 = (C^2H^3)Mg$. (IV. 509.)

CAHOURS (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 240.

Man behandelt Magniumfeile mit Jodformafer und verfährt in der beim Magniumäthyl (s. unten) beschriebenen Weise. — Leicht bewegliche, stark riechende Flüssigkeit. — Entzündet sich an der Luft und wird durch Wasser unter Entwicklung von Sumpfgas und Bildung von Bittererde zersetzt. CAHOURS.

* *Wolframkern* C^2WH^3.

Jod-Wolframmethyl. $C^2(C^2H^3)^2WH,H^2J = (C^2H^3)^3WJ$. (IV. 509).

RICHE (1856). *Compt. rend.* 42, 203; *N. Ann. Chim. Phys.* 50, 5; *J. pr. Chem.* 69, 10; *Chem. Centr.* 1856, 184.

CAHOURS. *Ann. Pharm.* 122, 70.

Erhitzt man Wolfram mit Jodformester im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 240° und destillirt das entstandene Product, so geht erst unveränderter Jodformafer, später eine erst bei hoher Temperatur siedende Flüssigkeit über. Wird letztere mit Vinätherweingeist geschüttelt, so scheidet sich ein Oel aus, und aus der überstehenden Flüssigkeit krystallisiren farblose Tafeln, welche bei etwa 110° schmelzen und $(C^2H^3)^3WJ$ sind. Durch Behandeln mit Silberoxyd läst sich daraus *Wolframmethyloxyd*, $(C^2H^3)^3WO$, als weisses Pulver erhalten, welches mit Säuren unkrystallisirbare Salze bildet. Riche.

Das nach dem Verfahren von Riche dargestellte Jod-Wolframmethyl hält 50,59—50,47 Proc. J (Rechn. für $(C^2H^3)^2WJ$ = 51 Proc. J). Cahours.

* *Arsenkern* C^2AsH^3.

* Methylarsidoxyd = $C^2AsH^3, O^2 = (C^2H^3)As, O^2$. (IV. 509.)

A. Baeyer (1858). *Ann. Pharm.* 107, 281; *J. pr. Chem.* 76,74; *Chim. pure* 1, 97.

Arsenmonomethyloxyd. Baeyer.

Darstellung. Man behandelt Zweifach-Chlormethylarsid (siehe unten) unter Wasser mit kohlensaurem Kali und erschöpft das Product mit absolutem Weingeist. Beim Eindampfen der weingeistigen Flüssigkeit bleibt ein öliger, bald erstarrender Rückstand, den man mit Schwefelkohlenstoff auszieht. Die Lösung wird durch freiwilliges Verdunsten zum Krystallisiren gebracht.

Eigenschaften. Grosse, wachsglänzende, würfelförmige, aber nicht dem regulären System angehörende Krystalle, die rasch matt und porcellanartig weiss werden. Sie haben ein sehr hohes specifisches Gewicht, schmelzen bei 95°, ohne beim Erkalten gleich wieder zu erstarren, und riechen stark nach Asa foetida. Sie sind nur mit Wasser- oder Weigeistdämpfen in geringem Grade flüchtig.

			Baeyer
2 C	12	11,32	11,59
3 H	3	2,83	2,92
2 O	16	15,15	—
As	75	70,70	67,70
$(C^2H^3)As, O^2$	106	100,00	

Zersetzungen. Beim *Erhitzen* zerzetzt sich das Methylarsidoxyd und entwickelt Dämpfe, die mit Luft gemengt explodiren. — *Jod*, *Brom* und *Chlor* erzeugen in der Schwefelkohlenstoff-Lösung leicht zersetzbare Niederschläge. — *Hydriod-*, *Hydrobrom-* und *Hydrochlorsäure*, sowie *Hydrothion* zersetzen unter Bildung der entsprechenden Jod-, resp. Brom-, Chlor- und Schwefelverbindung. — *Salpetersäure*, *Quecksilberoxyd* und *Silberoxyd* wirken in der Wärme oxydirend. — Beim Destilliren mit *Kali* entstehen Kakodyloxyd und arsenige Säure. $2(C^2H^3)AsO^2 = AsO^3 + (C^2H^3)^2AsO$.

Verbindungen. Löst sich leicht in Säuren. Baeyer.

* Arsenmonomethylsäure. $C^2AsH^3, O^4, 2HO = 2HO, (C^2H^3)AsO^4$. (IV. 509.)

A. BAEYER (1858). *Ann. Pharm.* 107, 286.

Bildung und Darstellung. Durch Behandeln von Zweifach-Chlormethylarsid mit frisch gefälltem Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser. Man bringt zu unter Wasser befindlichem Bichlormethylarsid so lange frisch gefälltes Silberoxyd, welches anfangs in Chlorsilber verwandelt, später aber zu metallischem Silber reducirt wird, bis keine Reduction desselben mehr stattfindet unter sorgfältiger Vermeidung eines grossen Ueberschusses. Das Filtrat wird mit Barythydrat versetzt, wobei ein anfangs entstehender weisser Niederschlag, wahrscheinlich ein Baryumsilber-Doppelsalz, auf vermehrten Barytzusatz wieder verschwindet, dann der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Aus der mit wenig Wasser bereiteten Lösung des Rückstandes fällt Weingeist arsenmonomethylsauren Baryt, den man in wässriger Lösung mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure zerlegt. Die beim Verdunsten des Filtrats erhaltene blättrige Krystallmasse wird aus kochendem absolutem Weingeist umkrystallisirt. — Behandelt man wässriges oder weingeistiges Methylarsidoxyd in der Wärme mit Quecksilberoxyd, so entsteht arsenmonomethylsaures Quecksilberoxydul, aus welchem durch Zersetzung mit Barythydrat leicht das Barytsalz dargestellt werden kann.

Eigenschaften. Grosse, speerförmige, aus kleinen dendritisch vereinigten Nadeln zusammengesetzte Blätter, von angenehm saurem Geschmack.

			BAEYER
2 C	12	8,57	8,77
5 H	5	3,57	3,63
6 O	48	34,29	—
As	75	53,57	—
$2HO, (C^2H^3)AsO^4$	140	100,00	

Verbindungen. Löst sich sehr leicht in *Wasser* und gut in absolutem *Weingeist.* — Treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. — Bildet Salze, welche krystallisiren oder Niederschläge sind.

Arsenmonomethylsaurer Baryt. — Darstellung siehe oben. Die wässrige Lösung scheidet beim Eindampfen wasserfreies Salz aus als weisses, aus mikroskopischen rhombischen Kryställchen bestehendes Pulver. Weingeist fällt aus verdünnter wässriger Lösung farblose Nadeln mit 10 Atomen Krystallwasser. Sie halten 25,6 Proc. HO (Rechn. 24,7 HO).

Bei 100° getrocknet			BAEYER
2 C	12	4,36	4,33
3 H	3	1,09	1,82
6 O	48	17,45	—
2 Ba	137	49,82	48,86
As	75	27,28	—
$2BaO, (C^2H^3)AsO^4$	275	100,00	

Arsenmonomethylsaures Silberoxyd. — Scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der wässrigen Lösung des Barytsalzes in kleinen, schön perlglänzenden, wasserfreien Krystallen aus. Hält sich an der Luft und im Lichte ziemlich lange unverändert und wird beim Erhitzen erst über 100° unter Verpuffung zersetzt. BAEYER.

			Baeyer
2 C	12	3,39	3,42
3 H	3	0,85	0,96
6 O	48	13,56	—
2 Ag	216	61,02	61,04
As	75	21,18	21,06
$2\,AgO,(C^2H^3)AsO^4$	354	100,00	

* Zweifach-Schwefelmethylarsid $= C^2AsH^3, S^2 = (C^2H^3)As, S^2$. (IV.509.)

A. Baeyer (1858). *Ann. Pharm.* 107, 279.

Arsenmonomethylsulfid, Baeyer.

Darstellung Man behandelt Zweifach-Chlormethylarsid unter Wasser mit Hydrothion und krystallisirt die entstehende, anfangs halbflüssige, später erstarrende Masse aus einer Mischung von Weingeist und Schwefelkohlenstoff, oder, wenn Schwefel beigemengt ist, aus kochendem Weingeist. $(C^2H^3)As, Cl^2 + 2\,HS = (C^2H^3)As, S^2 + 2\,HCl$.

Eigenschaften. Glänzende Blättchen oder kleine Säulen, die bei 110° schmelzen und auch beim Erkalten noch längere Zeit flüssig bleiben. Riechen schwach nach Asa foetida.

			Baeyer
2 C	12	9,84	9,99
3 H	3	2,46	2,57
2 S	32	26,20	26,78
As	75	61,50	61,7
$C^2H^3AsS^2$	122	100,00	

Zersetzungen. Bei stärkerem *Erhitzen* erfolgt Zersetzung unter Bildung von Schwefelarsen. — Die weingeistige Lösung fällt aus *Blei-*, *Kupfer-*, *Quecksilberoxydul-*, *Silber-* und *Platin*salzen Schwefelmetalle und gibt mit *Einfach-Chlorquecksilber* eine weisse Trübung. Baeyer.

* Zweifach-Jodmethylarsid. $C^2AsH^3, J^2 = (C^2H^3)As, J^2$. (IV. 509.)

A. Baeyer (1858). *Ann. Pharm.* 107, 285.

Arsenmonomethyljodid, Baeyer.

Man versetzt weingeistiges Methylarsidoxyd mit überschüssiger Hydriodsäure und überlässt der freiwilligen Verdunstung. Baeyer.— Bildet sich auch beim Destilliren von Kakodyl mit 3 Atomen Jod. $3\,J + (C^2H^3)^2As = (C^2H^3)AsJ^2 + C^2H^3J$. Cahours, (*Ann. Pharm.* 122, 217) — Glänzende, gelbe, zolllange Nadeln, welche geruchlos sind, bei etwa 20° schmelzen und über 200° sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Sie lösen sich leicht in *Schwefelkohlenstoff*, *Weingeist* und *Vinäther*, weniger gut bei Gegenwart von Hydriodsäure, auch etwas in *Wasser*. — *Salzsäure* verwandelt in Zweifach-Chlormethylarsid und *Hydrothion* in Zweifach-Schwefelmethylarsid. Baeyer. — Beim Destilliren mit 2 Atomen *Jod* entstehen Jodvinafer und Dreifach-Jodarsen. $(C^2H^3)AsJ^2 + 2\,J = C^2H^3J + AsJ^3$. Cahours (*Ann. Pharm.* 116, 366).

			Cahours
2 C	12	3,49	3,56
3 H	3	0,87	0,96
2 J	254	73,84	73,72
As	75	21,80	—
$(C^2H^3)AsJ^2$	344	100,00	

* Zweifach-Chlormethylarsid. $C^2AsH^3, Cl^2 = (C^2H^3)As, Cl^2$. (IV. 509.)

A. Baeyer (1858). *Ann. Pharm.* 107, 272.

Arsenmonomethylbichlorid, Baeyer.

Leitet man einen Strom trocknen Salzsäuregases längere Zeit über Kakodylsäure, so verflüssigt sich das anfangs entstehende basische Kakodylsuperchlorid (s. V. 78) wieder unter Ausscheidung von Wasser und Entwicklung von Chlorformafer, und beim Destilliren im Salzsäurestrom wird ein aus zwei Schichten, einer oberen wässrigen und einer unteren schwereren, bestehendes Destillat erhalten. Letztere wird durch Kalk von anhängender Salzsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. $(C^2H^3)^2AsH, O^4 + 3\,HCl = (C^2H^3)As, Cl^2 + 4\,HO + C^2H^3Cl$. — Farblose, schwere, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kocht bei 133°. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute so ausserordentlich, dass beim Riechen daran Augen, Nase und Gesicht anschwellen und ein bohrender Schmerz im Schlunde entsteht. Löst sich ohne Zersetzung ziemlich gut in *Wasser*; die Lösung gibt mit *Hydrothion* eine weisse Fällung.

			Baeyer, Mittel
2 C	12	7,44	7,28
3 H	3	1,86	1,93
2 Cl	71	44,10	43,83
As	75	46,60	—
$(C^2H^3)As, Cl^2$	161	100,00	

Das bei der Destillation von basischem Kakodylsuperchlorid entstehende *kakodylsaure Kakodylchlorid* Bunsen's (s. V. 77) ist ein Gemenge von Zweifach-Chlormethylarsid und Kakodyloxyd; denn wenn man das basische Kakodylsuperchlorid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, um das Kakodyloxyd zurückzuhalten, geht ziemlich reines Zweifach-Chlormethylarsid über. Baeyer.

* Vierfach-Chlormethylarsid. $C^2AsH^3, Cl^4 = (C^2H^3)As, Cl^4$. (IV. 509.)

A. Baeyer (1858). *Ann. Pharm.* 107, 274.

Arsenmonomethyltetrachlorid.

Leitet man über ein auf — 10° erkältetes Gemisch von Zweifach-Chlormethylarsid und Schwefelkohlenstoff Chlorgas, so scheiden sich grosse Krystalle aus, welche beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit sofort in Chlorformafer und Dreifach-Chlorarsen zerfallen, daher als Vierfach-Chlormethylarsid angesehen werden müssen. $(C^2H^3)As, Cl^2 + 2\,Cl = (C^2H^3)As, Cl^4$. $(C^2H^3)AsCl^4 = C_2H^3Cl + AsCl^3$. Baeyer.

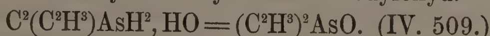
* *Bimethylarsid oder Kakodyl.* $C^2(C^2H^3)AsH^2, H = (C^2H^3)^2As$. (IV. 509.) (Siehe V. 50.)

Bildung. 2. Bei Einwirkung von Jodformafer auf Arsennatrium

entsteht neben Jodquadrimethylarsonium und Trimethylarsin auch Kakodyl. CAHOURS und RICHE (*Compt. rend.* 39, 541.) —

Zersetzungen. 9. Destillirt man Kakodyl mit 3 Atomen *Jod*, so entstehen Jodformafer und Zweifach-Jodmethylarsid. $(C^2H^3)As + 3J = C^2H^3J + (C^2H^3)AsJ^2$. — CAHOURS. 10. *Jodformafer* und Kakodyl zersetzen sich beim Zusammentreffen unter heftiger Erwärmung in Jodkakodyl und Jodquadrimethylarsonium. $2(C^2H^3)^2As + 2C^2H^3J = (C^2H^3)^2AsJ + (C^2H^3)^4AsJ$. Ganz ähnlich verhalten sich *Jodvinafer*, *Jodmylafer*, *Jodallyl*, sowie die entsprechenden *Brom*- und *Chlor*verbindungen gegen Kakodyl. CAHOURS (*Ann. Pharm.* 122, 207).

Bimethylarsidoxyd oder Kakodyloxyd.



$C^2(C^2H^3)AsH^2, HO = (C^2H^3)^2AsO$. (IV. 509.)

(Siehe V. 53.)

Bildung. Bei der trocknen Destillation von gleichen Theilen buttersaurem Kali und arseniger Säure wird ein farbloses, an der Luft gelb und endlich braun werdendes Oel erhalten, welches kakodylähnlich riecht, sich nicht von selbst entzündet und mit Einfach-Chlorquecksilber eine weisse, geruchlose Verbindung eingeht. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 68, 127). — Bei der Destillation von valeriansaurem Kali mit dem gleichen Gewicht arseniger Säure entsteht ein schweres, gelbliches, nach Knoblauch riechendes Oel, welches an der Luft stark raucht, aber sich nicht von selbst entzündet. Bei langsamer Oxydation bilden sich darin grosse, glänzende, vierseitige, fast farblose, Lackmus röthende Prismen, welche sich in Wasser lösen und durch Behandlung mit Silberoxyd völlig zersetzt werden. Das Oel gibt mit Einfach-Chlorquecksilber einen dicken, weissen Niederschlag. GIBBS (*N. Sillim. Amer. J.* 15, 118).

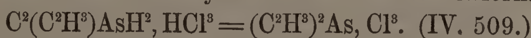


Kakodylsäure. $C^2(C^2H^3)AsH^2, H^2O^4 = (C^2H^3)^2AsO^3, HO$.

(Siehe V. 60.)

Zerzetzungen. Zu 4. Beim Behandeln mit trocknem *Salzsäuregas* entsteht zwar anfangs basisches Kakodylsuperchlorid (siehe V. 78) aber bei längerem Einwirken wird Zweifach-Chlormethylarsid gebildet. $(C^2H^3)^2AsO^3, HO + 3HCl = (C^2H^3)AsCl^2 + C^2H^3Cl + 4HO$. BAEYER (*Ann. Pharm.* 107, 272). — 7. Wird gepulverte Kakodylsäure in kleinen Portionen zu unter Vinäther befindlichem *Fünffach-Chlorphosphor* oder *Phosphoroxychlorid* eingetragen, so bilden sich unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung Krystalle von Dreifach-Chlorkakodyl. $(C^2H^3)^2AsO^3, HO + 2PCl^5 = (C^2H^3)^2As, Cl^3 + 2PO^2Cl^3 + HCl$. BAEYER (*Ann. Pharm.* 107, 263).

* Dreifach-Chlor-Bimethylarsid oder Dreifach-Chlorkakodyl.



$C^2(C^2H^3)AsH^2, HCl^3 = (C^2H^3)^2As, Cl^3$. (IV. 509.)

BAEYER (1858). *Ann. Pharm.* 107, 266; *J. pr. Chem.* 76, 74; *Chim pure* 1, 97.
Dreifach-Chlorkakodyl, BAEYER.

Bildung und Darstellung. 1. Man trägt zu unter Vinäther befindlichem Fünffach-Chlorphosphor (oder Phosphoroxychlorid) nach und nach kleine Mengen gepulverter Kakodylsäure, bis erstere verschwun-

den ist und krystallisirt die allmälig sich ausscheidenden Blättchen, nachdem sie mit völlig trocknem Vinäther gewaschen sind, aus Vinäther um. — 2. Man leitet Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Chlorkakoyl in Schwefelkohlenstoff und wäscht die sich ausscheidenden Krystalle mit Schwefelkohlenstoff.

Eigenschaften. Farblose, wasserhelle Säulen oder Blättchen.

			Baeyer, Mittel
4 C	24	11,33	11,39
6 H	6	2,83	2,96
3 Cl	106,5	50,35	49,50
As	75	35,49	—
$(C^2H^3)^2AsCl^3$	211,5	100,00	

Zersetzungen. Das nach „1“ dargestellte Trichlorkakodyl ist äusserst unbeständig und zersetzt sich selbst im zugeschmolzenen Rohr oft in 24 Stunden unter Verflüssigung und lebhafter Gasentwicklung. Das nach „2“ bereitete ist bei Wintertemperatur ziemlich beständig, aber bei 40—50° wird es sofort unter starkem Aufschäumen flüssig. Das auftretende Gas ist in beiden Fällen wahrscheinlich Chlorformafer und die rückständige Flüssigkeit Zweifach-Chlormethylarsid. $(C^2H^3)^2AsCl^3 = C^2H^3Cl + (C^2H^3)AsCl^2$. — Das Dreifach-Chlorkakodyl raucht an der *Luft* und verwandelt sich unter Entwicklung von Salzsäure allmälig in basisches Kakodylsuperchlorid. — Beim Zusammentreffen mit *Wasser* entsteht unter starker Erwärmung sogleich Kakodylsäure und Salzsäure $(C^2H^3)AsCl^3 + 4\,HO = (C^2H^3)^2AsO^3, HO + 3\,HCl$. — Wasserfreier *Weingeist* zersetzt unter Bildung von Chlorvinafer und basischem Kakodylsuperchlorid. $(C^2H^3)^2AsCl^3 + 2\,C^4H^6O^2 = (C^2H^3)^2AsHO^4, HCl + 2\,C^4H^5Cl$. — Die vinätherische Lösung wirkt weder auf Silberoxyd noch auf Quecksiberoxyd, versetzt man aber mit *Quecksilberoxyd und Weingeist*, so entsteht kakodylsaures Quecksilberoxyd neben Einfach-Chlorquecksilber. Baeyer.

* Zweifach-Bromchlor-Bimethylarsid oder Zweifach-Bromchlorkakodyl. $C^2(C^2H^3)AsH^2, HBr^2Cl = (C^2H^3)^2AsBr^2Cl$? (IV. 509.)

Baeyer (1858). *Ann. Pharm.* 107, 274.

Brom scheidet aus einer Mischung von Chlorkakodyl und Schwefelkohlenstoff unter Erwärmung ein gelbes Krystallpulver aus, welches noch unbeständiger ist als Dreifach-Chlorkakodyl und daher nicht analysirt werden konnte. Baeyer.

* Trimethylarsin. $C^2(C^2H^3)^2AsH, H^2 = (C^2H^3)^3As$. (IV. 509.)

Cahours und Riche (1854). *Compt. rend.* 39, 541; *Ann. Pharm.* 92, 361; *J. pr. Chem.* 64, 198; *Chem. Centr.* 1854, 863.

Cahours. *Compt. rend.* 49, 87; *Ann. Pharm.* 112, 228; *J. pr. Chem.* 79, 8. — *Arsentrimethyl*, Cahours.

Bildung und Darstellung. 1. Bei Einwirkung von Jodformafer auf Arsennatrium entsteht neben Kakodyl und Jodquadrimethylarsonium auch Trimethylarsin. Cahours und Riche. — 2. Destillirt man Jodquadrimethylarsonium oder seine Doppelverbindungen mit Jodarsen,

Jodzink oder Jodkadmium mit festem Kalihydrat, so geht reines Trimethylarsin über. CAHOURS. — 3. Auch beim Behandeln von Zinkmethyl mit Dreifach-Chlorarsen entsteht Trimethylarsin. HOFMANN (*Compt. rend.* 41, 831).

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, unter 100° siedende Flüssigkeit.

Verbindungen. Nimmt an der Luft begierig *Sauerstoff* auf und verbindet sich auch mit *Schwefel*, *Jod* und *Brom* direct. CAHOURS.

* Trimethylarsinoxyd. $C^2(C^2H^3)^2AsH, H^2, O^2 = (C^2H^3)^3AsO^2$. (IV. 509.)

CAHOURS (1862). *Ann. Pharm.* 122, 205.

Arsentrimethyloxyd.

Bildet sich beim Stehen des Trimethylarsins an der Luft. — Schöne, aber sehr zerfliessliche Krystalle.

			CAHOURS
6 C	36	26,47	26,28
9 H	9	6,62	6,79
2 O	16	11,76	—
As	75	55,15	—
$(C^2H^3)^3AsO^2$	136	100,00	

Beim Behandeln mit einer unzureichenden Menge Salzsäure entsteht eine Flüssigkeit, wahrscheinlich $(C^2H^3)^3As, ClO$. CAHOURS.

* Quadrimethylarsonium-Verbindungen. (IV. 509.)

Quadrimethylarsonium = $C^2(C^2H^3)^3As, H^3 = (C^2H^3)^4As$.

CAHOURS und RICHE (1854). *Compt. rend.* 39, 541; *Ann. Pharm.* 92, 361; *J. pr. Chem.* 64, 198; *Chem. Centr.* 1854, 803.

CAHOURS. *Compt. rend.* 49, 87; *Ann. Pharm.* 112, 228; *J. pr. Chem.* 79, 8. — *Compt. rend.* 50, 1022; *Ann. Pharm.* 116, 364. — *Ann. Pharm.* 122, 198.

Arsenmethylium-Verbindungen. CAHOURS und RICHE.

Bildung. 1. Versetzt man gepulvertes Arsennatrium in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben mit Jodformafer, bis keine Temperaturerhöhung mehr stattfindet und destillirt dann im Kohlensäurestrom, so geht neben wenig Kakodyl und Trimethylarsin festes, krystallinisches Jodquadrimethylarsonium über. CAHOURS und RICHE. Letzteres entsteht offenbar durch Vereinigung von primär gebildetem Trimethylarsin und überschüssigem Jodformafer während des Ueberdestillirens. — 2. Beim Erhitzen von Arsen mit Jodformafer im geschlossenen Rohr auf 200° entsteht Dreifach-Jodarsen-Jodquadrimethylarsonium. CAHOURS und RICHE. — 3. Erhitzt man Arsenzink oder Arsenkadmium mit Jodformafer auf 180°, so wird Jodzink- resp. Jodkadmium-Jodquadrimethylarsonium gebildet. CAHOURS. — 4. Kakodyl und Jodformafer zersetzen sich unter heftiger Einwirkung in Jodquadrimethylarsonium und Jodkakodyl. $2C^2H^3J + 2(C^2H^3)^2As = (C^2H^3)^4AsJ + (C^2H^3)^2AsJ$. Bromformafer wirkt ähnlich auf Kakodyl. CAHOURS und RICHE. — 5. Trimethyl-

arsin und Jodformafer vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Jodquadrimethylarsonium. CAHOURS.

Quadrimethylarsoniumoxydhydrat. $(C^2H^3)^4AsO,HO$. — Die beim Kochen des Jodsalzes mit frisch gefälltem Silberoxyd entstehende Flüssigkeit gibt im Vacuum über Schwefelsäure sehr zerfliessliche, geröthetes Lackmus stark bläuende Krystalle. CAHOURS und RICHE.

Schwefelsaures Quadrimethylarsoniumoxyd. — Durch Zersetzung des Jodsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd. — Sehr zerfliessliche Krystalle. CAHOURS und RICHE.

Jod-Quadrimethylarsonium. — (Darstellung s. oben). — Glänzende Tafeln, CAHOURS und RICHE, Würfel oder farblose Prismen, CAHOURS.

			CAHOURS u. RICHE	CAHOURS
8 C	48	18,32	18,53	18,16
12 H	12	4,58	4,59	4,68
J	127	48,48	—	48,33
As	75	28,62	—	—
$(C^2H^3)^4AsJ$	262	100,00		

Dreifach-Jodquadrimethylarsonium. — Erhitzt man eine Lösung von 1 At. des Jodsalzes mit 2 At. Jod zum Kochen und filtrirt, so krystallisiren beim Erkalten braune, metallisch glänzende Nadeln, welche beim Destilliren in Jodformafer und Jodkakodyl zerfallen und sich in Wasser, Weingeist und Vinäther nur wenig lösen. CAHOURS.

			CAHOURS
8 C	48	9,31	9,15
12 H	12	2,32	2,45
3 J	381	73,84	73,67
As	75	14,53	—
$(C^2H^3)^4AsJ^3$	516	100,00	

Brom-Quadrimethylarsonium. — Man sättigt das Hydrat mit Hydrobromsäure. — Schöne, aber sehr zerfliessliche Krystalle. CAHOURS.

			CAHOURS
8 C	48	22,32	22,09
12 H	12	5,57	5,71
Br	80	37,21	37,12
As	75	34,90	—
$(C^2H^3)^4AsBr$	215	100,00	

Salpetersaures Quadrimethylarsoniumoxyd. — Durch Zersetzung des Jodsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. — Zerfliessliche Krystalle. CAHOURS und RICHE.

Dreifach-Jodarsen-Jodquadrimethylarsonium. — Man erhitzt gepulvertes Arsen mit dem doppelten Gewicht Jodformafer 20—24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160—175° und krystallisirt die erhaltene dunkelrothbraune Krystallmasse aus kochendem Weingeist um. — Breite, orangerothe Tafeln. CAHOURS und RICHE. CAHOURS.

			Cahours	Cahours u. Riche
8 C	48	6,68	6,47	6,65
12 H	12	1,67	1,76	1,98
4 J	508	70,77	70,37	—
2 As	150	20,88	—	—
$(C^2H^3)^4AsJ, AsJ^3$	718	100,00		

Wird beim *Destilliren* zersetzt, indem ein aus Jodkakodyl und einer damit isomeren, in langen weissen Nadeln krystallisirenden Substanz bestehendes Oel übergeht. Cahours und Riche. Beim Kochen mit wässrigem *Kali* werden Jodquadrimethylarsonium, Jodkalium und arsenigsaures Kali gebildet, beim Erhitzen mit festem Kalihydrat aber wird Trimethylarsin entwickelt. Cahours.

Jodzink-Jodquadrimethylarsonium. — Die beim Erhitzen von Arsenzink mit Jodformafer (s. oben) entstehende feste, graue Masse wird aus kochendem Weingeist krystallisirt. — Farblose oder schwach gelbliche, glänzende Krystalle, die durch kochende Kalilösung unter Bildung von Jodkalium und Zinkoxyd in das Jodsalz verwandelt werden, beim Erhitzen mit festem Kalihydrat aber Trimethylarsin entwickeln. Cahours.

			Cahours
8 C	48	11,37	11,14
12 H	12	2,84	2,98
2 J	254	60,21	59,86
Zn	33	7,79	—
As	75	17,79	—
$(C^2H^3)^4AsJ, ZnJ$	422	100,00	

Jodkadmium - Jodquadrimethylarsonium. $(C^2H^3)^4AsJ, CdJ$. — (Darstellung s. oben.) — Schwach gelbliche Nadeln, die sich wie die vorhergehende Verbindung verhalten. Halten 56,75 Proc. J (Rechn. 57,08 J). Cahours.

Methyl-Quadrimethylarsonium. $(C^2H^3)^5As = (C^2H^3)^4As, (C^2H^3)$. — Versetzt man Zinkmethyl in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben nach und nach mit kleinen Krystallen von Jodquadrimethylarsonium, so findet lebhafte Einwirkung Statt und beim Destilliren wird ein Product erhalten, welches durch nochmalige fractionirte Destillation in Trimethylarsin (etwa $^4/_5$ des Ganzen) und schwerer flüchtiges Methyl-Quadrimethylarsonium geschieden werden kann. Cahours.

			Cahours, Mittel
10 C	60	40,0	39,21
15 H	15	10,0	10,17
As	75	50,0	—
$(C^2H^3)^4As, (C^2H^3)$	150	100,0	

Beim Behandeln mit *Jod* entstehen Jodformafer und Jodquadrimethylarsonium. Bei Einwirkung von *Salzsäure* entweicht Sumpfgas unter Bildung von Chlorquadrimethylarsonium. $(C^2H^3)^5As + HCl = (C^2H^3)^4AsCl + C^2H^4$. Cahours.

Antimonkern C^2SbH^3.

* Trimethylstibin. $C^2(C^2H^3)^2SbH, H^2 = (C^2H^3)^3Sb$. (IV. 509.)

H. Landolt (1851). *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Nr. 61; *Ann. Pharm.* 78, 91; *J. pr. Chem.* 52, 385; *Chem. Centr.* 1851, 233; *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 226; *N. J. Pharm.* 20, 65.

Stibmethyl, Landolt. *Stibtrimethyl. Antimontrimethyl.*

Darstellung. Man übergiesst mit Quarzsand gemischtes und zerriebenes Antimonkalium in einem Kölbchen mit völlig trocknem Jodformafer und destillirt das gebildete Trimethylstibin in einer Kohlensäureatmosphäre ab. (Vergl. Triäthylstibin.) — Farblose, schwere, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. — Stösst an der Luft dicke weisse Dämpfe aus, entzündet sich dann und verbrennt mit weisser Flamme. — Löst sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist, aber leicht in Vinäther.

Vereinigt sich mit 2 At. *Sauerstoff* zu einem 2 At. Säure sättigendem Oxyd, ebenso mit je 2 At. *Schwefel*, *Jod*, *Brom* und *Chlor*. Diese Verbindungen gleichen in ihren Eigenschaften den entsprechenden des Triäthylstibins (s. dieses), sind aber nicht näher untersucht. — Mit *Jodvinafer* verbindet sich das Trimethylstibin schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Jod-Quadrimethylstibonium. Landolt.

* Zweifach-Jodtrimethylstibin. $C^2(C^2H^3)^2SbH, H^2J^2 = (C^2H^3)^3SbJ^2$. (IV. 509.)

Buckton (1860). *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 115; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1860, 611; *Chim. pure* 2, 405.

Wird durch Erhitzen von metallischem Antimon mit Jodfarmafer auf 140° in schönen Krystallen erhalten.

Beim Zusammentreffen mit Zinkmethyl findet lebhafte Einwirkung Statt. Wird das entstandene Product destillirt, und das unter 100° übergehende Gemenge von überschüssigem Zinkmethyl und Vinäther vorabgenommen, so erhält man eine schwere, wenig gefärbte Flüssigkeit, aus der durch fractionirte Destillation in Steinkohlengas bei 80—86° übergehendes Trimethylstibin, zwischen 86—96° destillirendes Quadrimethylstibonium ($(C^4H^5)^4Sb$) und eine bei 96—100° übergehende Flüssigkeit, welche $(C^4H^5)^5Sb$ ist, gewonnen werden kann. Buckton.

* Quadrimethylstibonium-Verbindungen. (IV. 509.)

Quadrimethylstibonium = $C^2(C^2H^3)^3Sb, H^3 = (C^2H^3)^4Sb$.

H. Landolt (1851). *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Nr. 61; *Ann. Pharm.* 78, 91. — *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Nr. 72, 73 u. 74; *Ann. Pharm.* 84, 44; *J. pr. Chem.* 57, 129; *Chem. Centr.* 1852, 625; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 60; *Chem. Gaz.* 1852, 381 u. 404.

Stibmethylium-Verbindungen, Landolt. *Antimontetramethyl-Verbindungen.*

Quadrimethylstiboniumoxydhydrat. $(C^2H^3)^4SbO, HO$. — Man behandelt das Jodsalz mit frisch gefälltem Silberoxyd und verdunstet das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure. — Weisse, krystallinische, sehr zerfliessliche, schlüpfrig anzufühlende Masse, rothes

Lackmuspapier stark bläuend und von laugenhaftem Geruch und Geschmack. — Kann bei vorsichtigem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung sublimirt werden, bei stärkerem Erhitzen aber entweichen an der Luft sich entzündende Dämpfe.

Löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist*, nicht in Vinäther. — Zieht begierig *Kohlensäure* aus der Luft an und verbindet sich auch mit den übrigen Säuren leicht zu Salzen. Gegen die Lösungen der Metallsalze, sowie gegen Ammoniaksalze verhält es sich ganz wie Kalihydrat. Die concentrirte wässrige Lösung löst *Schwefel* zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, die mit Säuren Hydrothion entwickelt. Auch *Jod* wird farblos gelöst unter Bildung von Jodsalz und wahrscheinlich auch jodsaurem Salz. — Die *Salze* schmecken bitter, lösen sich alle leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist und sind beinahe unlöslich in Vinäther. Sie vertragen Erhitzen auf 100—140° ohne zersetzt zu werden, fangen aber bei 180—200° an zu rauchen und entzünden sich dann mit weisser Flamme.

Kohlensaures Quadrimethylstiboniumoxyd. — a. *Einfach.* — Man zersetzt wässriges Jodsalz mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade. — Undeutlich krystallinische, schwach gelbliche, durchsichtige, sehr zerfliessliche, geröthetes Lackmus bläuende Masse. — Zersetzt sich beim Aufbewahren und riecht bald nach Trimethylstibin.

b. *Zweifach.* — Man behandelt das Hydrat oder das einfach-kohlensaure Salz in wässriger Lösung mit überschüssiger Kohlensäure und verdunstet. — Sternförmig gruppirte, zerfliessliche Nadeln, welche geröthetes Lackmus bläuen, sich beim Aufbewahren zersetzen und beim Erwärmen in wässriger Lösung Kohlensäure entwickeln.

Schwefel-Quadrimethylstibonium. $(C^2H^3)^4SbS$. — Sättigt man die Hälfte einer wässrigen Lösung des Hydrats mit Hydrothion, setzt dann die andere Hälfte hinzu und verdampft bei abgehaltener Luft, so hinterbleibt ein grünes, amorphes Pulver von starkem, mercaptanartigem Geruch. Es scheint sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Erhitzt man es im Röhrchen, so schmilzt es, stösst entzündliche Dämpfe aus und hinterlässt gelbrothes Schwefelantimon. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich rasch in ein gelbes, allmälig weiss werdendes Pulver. Die farblose Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd schwarz gefällt. Es hält 8,86 Proc. S (Rechn. 7,81 S).

Eine mit Schwefel gekochte Lösung des Hydrats scheidet auf Säurezusatz Schwefelmilch ab.

Schwefelsaures Quadrimethylstiboniumoxyd. — a. *Einfach.* $(C^2H^3)^4SbO, SO^3 + 5$ Aq. — Man zersetzt das Jodsalz in heisser wässriger Lösung mit der genau erforderlichen Menge von schwefelsaurem Silberoxyd, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. — Farblose, anscheinend rhombische Krystalle, die an der Luft verwittern und bei 100° alles Krystallwasser verlieren. Bei 120—130° beginnt die

Zersetzung, indem Geruch nach Trimethylstibin auftritt, bei 150° findet Schmelzung, bei 180° vollständige Zerlegung unter Feuererscheinung Statt. Das entwässerte Salz erhitzt sich beim Zusammentreffen mit Wasser stark. Die Krystalle halten 15,20 — 15,64 Proc. HO (Rechn. 15,96 HO); das wasserfreie Salz hält 16,78—17,09 Proc. SO^3 (Rechn. 16,88 SO^3).

b. *Zweifach.* $(C^2H^3)^4SbO, SO^3 + HO, SO^3$. — Man versetzt 1 At. des einfach-schwefelsauren Salzes in wässriger Lösung mit 1 At. Schwefelsäurehydrat und krystallisirt. — Durchsichtige, harte Tafeln von stark saurem, hinterher bitterem Geschmack. Verwandeln sich bei wiederholtem Ausfällen durch Aetherweingeist aus wässriger Lösung in das einfach-saure Salz.

			Landolt
8 C	48	16,78	16,98
13 H	13	4,55	4,43
2 O	16	5,59	—
2 SO^3	80	27,97	28,01
Sb	129	45,11	—
$(C^2H^3)^4SbO, SO^3 + HO, SO^3$	286	100,00	

Jod-Quadrimethylstibonium. $(C^2H^3)^4SbJ$. — Die durch directe Vereinigung von Trimethylstibin und Jodformafer schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehende weisse, harte Krystallmasse wird aus warmem Wasser umkrystallisirt. — Schöne, meist treppenförmig übereinander gelagerte Tafeln des drei- und einaxigen Systems, welche mechanisch Wasser einschliessen und daher beim Erhitzen decrepitiren.

			Landolt, Mittel
8 C	48	15,17	15,54
12 H	12	3,79	4,11
J	127	40,18	41,16
Sb	129	40,86	—
$(C^2H^3)^4SbJ$	316	100,00	

Beim *Erhitzen* im Glasröhrchen tritt bei 200° Zersetzung ein und es entweichen dicke, weisse, nach Trimethylstibin riechende und an der Luft sich entzündende Dämpfe. — Bei der *Electrolyse* der wässrigen Lösung tritt am negativen Pol Jod und etwas Sauerstoffgas auf, am positiven Pol aber wird in reichlicher Menge ein stark nach Trimethylstibin riechendes, entzündbares und unter Bildung eines weissen Rauchs verbrennendes Gas entwickelt, dessen Untersuchung unterblieb. — Wird die wässrige Lösung wiederholt abgedampft, so zersetzt sie sich allmälig unter Ausscheidung eines gelben, in Wasser nicht löslichen Körpers ($(C^2H^3)^3SbJ^2$?). Auch das trockne Salz erleidet im Sonnenlicht bisweilen eine ähnliche Veränderung. — In seinem sonstigen Verhalten gleicht das Jodsalz durchaus dem Jodkalium.

Brom-Quadrimethylstibonium. $(C^2H^3)^4SbBr$. — Man zersetzt am besten das Jodsalz in heisser Lösung mit Einfach-Bromquecksilber. Die vom Jodquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Verdunsten schöne Krystalle. Gleicht in seinem Verhalten dem Jodsalz.

			Landolt
8 C	48	17,84	18,39
12 H	12	4,46	5,05
Br	80	29,74	29,50
Sb	129	47,96	47,07
$(C^2H^3)^4SbBr$	269	100,00	

Chlor-Quadrimethylstibonium. $(C^2H^3)^4SbCl$. — Man setzt zu wässrigem Jodsalz so lange von einer heissen Einfach-Chlorquecksilberlösung, als noch ein Niederschlag erfolgt, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation. — Weisse Tafeln des drei- und einaxigen Systems. Gleicht in seinem Verhalten dem Jodsalz. Hält 15,60—15,70 Proc. Cl (Rech. 15,81 Proc. Cl).

Salpetersaures Quadrimethylstiboniumoxyd, $(C^2H^3)^4SbO, NO^5$. — Wässriges Jodsalz wird mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt und das Filtrat verdunstet. — Wasserfreie, dem Salpeter ähnliche Krystalle. Stossen beim Erhitzen erst weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe aus und verpuffen dann mit weisser Flamme. Vitriolöl zersetzt sie selbst beim Kochen nicht. Halten 20,91 Proc. NO^5 (Rechn. 21,51 Proc. NO^5).

Chlorplatin-Quadrimethylstibonium. $(C^2H^3)^4SbCl, PtCl^2$. — Scheidet sich auf Zusatz von Zweifach-Chlorplatin zu wässrigem Chlorsalz als orangegelbes Krystallpulver aus. Ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Salzsäure und ausser in Vinäther auch in Weingeist unlöslich. Beim Erhitzen färbt es sich schwarz, entzündet sich dann und hinterläst eine zu Kugeln geschmolzene Legirung von Antimon und Platin. Hält 24,75—25,62 Proc. Pt (Rechn. 25,02 Proc. Pt).

Cyan-Quadrimethylstibonium. — Auf Zusatz von Cyanquecksilber zu wässrigem Jodsalz entsteht anfangs ein gelber Niederschlag, der später wieder verschwindet. Die Lösung setzt beim Eindampfen harte, glänzende Krystalle ab, vermuthlich Jodquecksilber-Cyanquadrimethylstibonium. Landolt.

Zinkkern C^2ZnH^3.

* Zinkmethyl. C^2H^3Zn. (IV. 509.)

Frankland (1849). *Ann. Pharm.* 71, 213; *Chem. Soc. Qu. J.* 2, 297; *N. Ann. Chim. Phys.* 29, 253; *N. J. Pharm.* 17, 153; *Chem. Centr.* 1850, 104. — *N. Phil. Mag. J.* 5, 159, 239; *Ann. Pharm.* 85, 329; *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 57; *J. pr. Chem.* 58, 421; *Chem. Centr.* 1853, 225.

Wanklyn. *Chem. Soc. Qu. J.* 13. 124; *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 236; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1860, 590.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Zink mit Jodformafer. Es entstehen weisses, krystallinisches Jodzink-Zinkmethyl und Methylgas. $C^2H^3J + 2Zn = C^2H^3Zn + ZnJ$. $C^2H^3J + Zn = C^2H^3 + ZnJ$. Frankland. — 2. Bei Einwirkung von Zink auf Mercurmethyl. $(C^2H^3)Hg + 2Zn = C^2H^3Zn + HgZn$. Frankland und Duppa (*Ann. Pharm.* 130, 118).

Darstellung. 1. Man erhitzt Zink und Jodformafer im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150° und destillirt das gebildete Product im Wasserstoffstrome. Die übergehende Flüssigkeit ist reines Zink-

methyl. Bei Anwendung eines kupfernen Digestors an Stelle des Glasrohrs gelingt die Darstellung des Zinkmethyls nicht. FRANKLAND. — 2. Grössere Mengen einer vinätherischen Lösung von Zinkmethyl werden am besten erhalten, indem man das Zink mit einer Mischung von 1 Maass Jodformafer und 2/3 Maass völlig entwässertem Vinäther in einem kupfernen Digestor (vergl. Zinkäthyl) auf 100° erhitzt. Die Zersetzung von 90 Cubikcent. Jodformafer ist in 6 Stunden beendet. Das Sieden beginnt bei 35° und die letzten Antheile gehen bei 140° über. Das zwischen 48 und 57° Uebergehende besitzt zwar alle Eigenschaften das Zinkmethyls, ist aber eine durch fractionirte Destillation nicht zu trennende Mischung von Zinkmethyl und Vinäther, deren Zusammensetzung der Formel $2\,C^2H^3Zn + C^4H^5O$ entspricht. Auch bei Anwendung von Formäther, welchen man mittelst einer Compressionspumpe in den Digestor bringt, statt des Vinäthers ist kein reines Zinkmethyl, sondern nur eine zwischen 43 und 48° siedende Mischung von der Formel $2\,C^2H^3Zn + C^2H^3O$ zu erhalten. FRANKLAND. — 3. Wenn man die nach „2“ erhaltene Mischung von Zinkmethyl und Vinäther mit Jodformafer und Zink im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt, das vinätherische Zinkmethyl darauf abdestillirt und damit wieder in gleicher Weise und so oft verfährt, bis die Menge des Vinäthers gegen die des Zinkmethyls unerheblich geworden ist, so erhält man, wenn zuletzt noch über metallisches Zink rectificirt wird, nahezu reines Zinkmethyl. WANKLYN. — 4. Man erhitzt fein gekörntes Zink mit etwa dem halben Volum Mercurmethyl in einem starken geschlossenen Rohr etwa 24 Stunden auf 120° und destillirt darauf das gebildete Zinkmethyl ab. FRAKLAND und DUPPA.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem, höchst unangenehmem Geruch. FRANKLAD. Siedet zwischen 50—60° (das nach „3“ dargestellte bei 46°). Dampfdichte (bei 100° bestimmt) 3,291, spec. Gew. (bei 10°,5) 1,386. FRANKLAND. FRANKLAND und DUPPA.

			FRANKLAND		Maass	Dichte
C^2H^3	15	31,56	29,91	C-Dampf	2	0,8320
				H-Gas	3	0,2079
Zn	32,52	68.44	68,67	Zn-Dampf	1	2,2471
C^2H^3Zn	47,52	100,00		Zinkmethyl-Dampf	1	3,2870

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* auf 270° in metall. Zink und Kohlenwasserstoffgase. WANKLYN. — 2. Entzündet sich an der *Luft* sogleich und brennt mit grün-blauer Flamme unter Verbreitung weisser Wolken von Zinkoxyd. Beim Zusammentreffen mit reinem Sauerstoff erfolgt Explosion. FRANKLAND. — 3. *Wasser* zersetzt augenblicklich in Sumpfgas und Zinkoxydhydrat. $C^2H^3Zn + 2HO = C^2H^4 + ZnO,HO$. FRANKLAND.

Zinnkern C^2SnH^3.

* Stannmethyl. $C^2SnH^3 = (C^2H^3)Sn$. (IV. 509.)

CAHOURS (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 367; *Chim. pure* 2, 167; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1860, 287.

Man versetzt eine Legirung von 1 Th. Natrium und 5 Th. Zinn mit soviel Jodformafer, dass ein dünner Brei entsteht und erhitzt im zugeschmolzenen Glasrohr auf 130°. Nach dem Erkalten behandelt man das Product mit wasserfreiem Vinäther und verdunstet den Auszug auf dem Wasserbade in einer Kohlensäureatmosphäre. Es hinterbleibt ein schweres, etwas nach Schimmel richendes Oel, welches in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Vinäther ist. Es erleidet beim Erhitzen theilweise Zersetzung, wahrscheinlich unter Bildung von Stannbimethyl CAHOURS.

			CAHOURS
2 C	12	16,21	17,98
3 H	3	4,05	4,19
Sn	59	79,74	—
$(C^2H^3)Sn$	74	100,00	

* Stannmethyloxyd. $C^2SnH^3, O = (C^2H^3)SnO$. (IV. 509.)

CAHOURS und RICHE (1853). *Compt. rend.* 36, 1001; *Ann. Pharm.* 88, 316.
CAHOURS (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 367.

Jod-Stannmethyl wird mit überschüssigem Ammoniak zersetzt und der entstandene Niederschlag mit Weingeist haltendem Wasser gewaschen. — Weisses, amorphes, geschmackloses Pulver. CAHOURS und RICHE. CAHOURS.

			CAHOURS, Mittel
2 C	12	14,63	14,58
3 H	3	3,56	3,82
O	8	9,77	—
Sn	59	71,95	—
$(C^2H^3)SnO$	82	100,00	

Zersetzt sich beim *Erhitzen* unter Bildung von Stannsesquimethyloxyd. — Destillirt man mit *Kali*, so entsteht zinnsaures Kali und übergehendes Stannsesquimethyloxyd. $3(C^2H^3)SnO + KO = (C^2H^3)^3Sn^2O + KO, SnO^2$. — Ist unlöslich in Wasser, Weingeist, Vinäther und wässrigen Alkalien, wird aber von Säuren leicht unter Bildung von Salzen gelöst. CAHOURS.

Schwefelsaures Stannmethyloxyd. — Man löst das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure oder zersetzt Jod-Stannmethyl mit schwefelsaurem Silberoxyd. Beim freiwilligen Verdunsten im Vacuum entstehen grosse, farblose Prismen, die an der Luft matt werden und sich beim Erhitzen vollständig zersetzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, aber fast gar nicht in Weingeist. CAHOURS.

			CAHOURS, Mittel
2 C	12	9,83	9,73
3 H	3	2,46	2,51
O	8	6,57	—
SO^3	40	32,78	32,72
Sn	59	48,36	—
$(C^2H^3)SnO^3$	122	100,00	

Ameisensaures Stannmethyloxyd. $(C^2H^3)SnO, C^2HO^3$ — Die beim Verdunsten einer Lösung des Oxyds in verdünnter Ameisensäure ent-

stehenden Krystalle werden zwischen Fliesspapier gepresst und aus Weingeist umkrystallisirt. — Durchsichtige Prismen, die beim Liegen an der Luft opalisirend werden. Sublimiren theilweise unzersetzt zu dünnen Nadeln. Halten 19,80—20,10 Proc. C und 3,27—3,48 Proc. H (Rechn. 20,17 C und 3,36 H). Cahours.

* Jod-Stannmethyl. $C^2SnH^3, J = (C^2H^3)SnJ$. (IV. 509.)

Cahours und Riche (1853). *Compt. rend.* 36, 1001; *Ann. Pharm.* 88, 316. Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 367.

Bildung. 1. Beim Zusammentreffen von Stannmethyl mit Jod. Cahours. — 2. Beim Erhitzen von Zinn mit Jodformafer. Cahours und Riche.

Darstellung. Erhitzt man Zinnblättchen mit dem 2½—3fachen Gewicht Jodformafer 12—15 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 150—160°, so besteht der Röhreninhalt nach dem Erkalten aus einer braunen Flüsstgkeit, in welcher meistens bereits schwefelgelbe Krystalle ausgeschieden sind. Beim Destilliren der Flüssigkeit geht der grösste Theil zwischen 180—230° über und setzt beim Erkalten eine beträchtliche Menge der gelben Krystalle ab. Diese werden von der hauptsächlich aus Jod-Stannsesquimethyl bestehenden Flüssigkeit getrennt, zwischen Flisspapier gepresst und aus Vinätherweingeist umkrystallisirt. Cahours.

Eigenschaften. Grosse, schwefelgelbe, zwei- und eingliedrige Krystalle. Schmelzen bei etwa 30° und erstarren wieder krystallinisch. Kochen bei 228°. Spec. Gew. bei 22° 2,872. Cahours.

			Cahours, Mittel
2 C	12	5,97	5,89
3 H	3	1,49	1,57
J	127	63,19	63,11
Sn	59	29,35	—
C^2H^3SnJ	201	100,00	

Ammoniak fällt aus den Lösungen Stannmethyloxyd. *Silbersalze* fällen Jodsilber unter Bildung von Stannmethyloxydsalzen.

Löst sich in *Wasser*, besonders in warmem, reichlicher in *Holzgeist, Weingeist, Vinäther* und *Aceton*. Cahours.

* Brom-Stannmethyl. $C^2SnH^3, Br = (C^2H^3)SnBr$. (IV. 509.)

Cahours (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 374.

Die durch Verdunsten einer Lösung von Stannmethyloxyd in wässriger Hydrobromsäure erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Farblose Prismen, die bei 208—210° sieden und sich leicht in Wasser, besser noch in Weingeist lösen. Cahours.

			Cahours
2 C	12	7,79	7,71
3 H	3	1,95	2,08
Br	80	51,95	51,77
Sn	59	38,31	—
$(C^2H^3)SnBr$	154	100,00	

* Chlor-Stannmethyl. $C^2SnH^3, Cl = (C^2H^3)SnCl$. (IV. 509.)

Cahours (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 374.

Entsteht bei Behandlung von Stannmethyloxyd mit Fünffach-Chlorphosphor, sowie beim Eindampfen einer salzsauren Lösung von Stannmethyloxyd. — Schöne Prismen, die bei 90° schmelzen und bei 188—190° sieden. Dampfdichte (für 265° bestimmt) 7,731. Löslich in Wasser, besser noch in Weingeist und Vinäther. Cahours.

			Cahours, Mittel		Maass	Dichte
2 C	12	10,96	10,78	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	2,74	2,89	H-Gas	3	0,2079
Cl	35,5	32,40	32,14	Cl-Gas	1	2,4543
Sn	59	53,90	—	Sn-Dampf	1	4,0887
C^2H^3SnCl	109,5	100,00		Chlor-Stannmethyl-Dampf	1	7,5829

* Stannbimethyl. $C^2(C^2H^3)SnH^2, H = (C^2H^3)^2Sn$. (IV. 509.)

Cahours (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 367.

Befindet sich unter den flüssigen Producten der Einwirkung eines 16 Proc. Natrium haltenden Zinnnatriums auf Jodformafer und macht den bei 140—145° siedenden Antheil derselben aus. Entsteht wahrscheinlich auch beim Erhitzen von Stannmethyl (siehe dieses) unter gleichzeitiger Ausscheidung von Zinn. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Behandeln mit Jod in Jodformafer und Jod-Stannsesquimethyl. Cahours.

			Cahours, Mittel
4 C	24	26,96	26,26
6 H	6	6,74	6,62
Sn	59	66,30	—
$(C^2H^3)^2Sn$	89	100,00	

Zinnkern $C^2Sn^2H^2$.

* Stannsesquimethyloxyd. $C^2(C^2H^3)^2Sn^2, H^3O = (C^2H^3)^3Sn^2O$. (IV. 509.)

Cahours (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 377.

Entsteht aus dem Hydrat unter Austritt von Wasser, wenn dasselbe längere Zeit einer seinem Siedepunkte nahe liegenden Temperatur ausgesetzt wird. — Bildet mit den Säuren gut krystallisirbare, leicht lösliche, meistens unzersetzt flüchtige und stechend riechende Salze.

Stannsesquimethyloxydhydrat. — Geht beim Destilliren von Jod-Stannsesquimethyl mit wässrigem Kali mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich in der Vorlage unter der wässrigen Flüssigkeit als schweres, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel aus. Man presst zwischen Fliesspapier und reinigt durch Rectificiren und Krystallisiren aus Weingeist. — Farblose, durchsichtige Prismen, die unzersetzt destilliren, geröthetes Lackmus stark bläuen und sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist lösen.

Schwefelsaures Stannsesquimethyloxyd. — Man neutralisirt das Hydrat mit Schwefelsäure oder zerlegt Jod-Stannsesquimethyl mittelst schwefelsaurem Silberoxyd. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisiren farblose, glänzende Prismen, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen.

			CAHOURS, Mittel
6 C	36	17,06	16,92
9 H	9	4,26	4,34
O	8	3,81	—
SO^3	40	18,95	18,69
2 Sn	118	55,92	—
$(C^2H^3)^3Sn^2O, SO^3$	211	100,00	

Ameisensaures Stannsesquimethyloxyd. $(C^2H^3)^3Sn^2O, C^2HO^3$. — Der beim Eintröpfeln von Ameisensäure in die concentrirte wässrige Lösung des Hydrats entstehende flockige Niederschlag löst sich auf Zusatz von etwas Weingeist und gelindes Erwärmen wieder, und beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit krystallisiren schöne Prismen, die in gelinder Wärme schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in Weingeist und Vinäther. Halten 22,71 — 22,85 Proc. C und 4,86 — 4,92 Proc. H (Rechn. 23,07 Proc. C und 4,81 Proc. H). CAHOURS.

* Jod-Stannsesquimethyl. $C^2(C^2H^3)^2Sn^2, H^3J = (C^2H^3)^3Sn^2J$. (IV. 509.)

CAHOURS (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 367; *Chim. pure* 2, 167. — *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 54; *Chim. pure* 3, 429.

Jod-Sesquistannmethyl.

Bildung und Darstellung 1. Durch Behandlung von Jodformafer mit Zinn in höherer Temperatur. Man rectificirt wiederholt den zwischen 180—200° siedenden Antheil des flüssigen Products (siehe Jod-Stannmethyl), bis er kein Zweifach-Jodzinn mehr ausscheidet und klar bleibt. — 2. Durch Sättigen des Oxydhydrats mit Hydriodsäure.

Eigenschaften. Farblose, dünne Flüssigkeit von 2,155 spec. Gew. bei 18°. Kocht bei 188—190°. Dampfdichte (für 260° bestimmt) 10,325. Riecht stechend senfölartig.

			CAHOURS, Mittel		Maass	Dichte
6 C	36	12,41	12,25	C-Dampf	6	2,4960
9 H	9	3,11	3,17	H-Gas	9	0,6237
J	127	43,79	43,83	J-Dampf	1	8,7356
2 Sn	118	40,69	—	Sn-Dampf	2	8,1774
$(C^2H^3)^3Sn^2J$	290	100,00		Jod-Stannsesquime-	2	20,0327
				thyldampf	1	10,0163

Zersetzungen. Kali zersetzt und scheidet Stannsesquimethyloxydhydrat ab, das sich im Ueberschuss des Kalis wieder löst.

Verbindungen. Löst sich wenig in *Wasser*, ist aber mit *Weingeist* und *Vinäther* in allen Verhältnissen mischbar.

Jod - Stannsesquimethyl - Ammoniak. $(C^2H^3)^3Sn^2J, 2\,NH^3 = ((C^2H^3)^3Sn^2)(NH^4)H^2N, J$. — Wird beim Ueberleiten von Ammoniak-

gas über trocknes Jod-Stannsesquimethyl als weisse, amorphe Masse, beim Auflösen des letzteren in weingeistigem Ammoniak als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit wieder löst und beim Erkalten in schönen Prismen krystallisirt.

			Cahours krystallisirt	Cahours amorph
6 C	36	11,11	11,17	10,96
15 H	15	4,63	4,74	4,58
2 N	28	8,64	—	—
J	127	39,21	39,13	39,10
2 Sn	118	36,41	—	—
$(C^2H^3)^3Sn^2J, 2\,NH^3$	324	100,00		

Bleikern C^2PbH^3.

* Bleibimethyl. $C^2(C^2H^3)PbH^2, H = (C^2H^3)^2Pb$. (IV. 509.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 65; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1861, 469; *Chim. pure.* 3, 429.

Diplumbmethyl = $(C^2H^3)^4Pb^2$, Cahours,

Bildung und Darstellung. 1. Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorblei. $2(C^2H^3Zn) + 2\,PbCl = (C^2H^3)^2Pb + Pb + 2\,ZnCl$. — 2. Durch Behandlung von Jodformafer mit einer Legirung von 5 Th. Blei und 1 Th. Natrium. Man zieht das Product mit Vinäther aus und unterwirft die Lösung der fractionirten Destillation im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Camphor und Schimmel erinnerndem Geruch. Siedet bei etwa 160° und destillirt in indifferenten Gasen unverändert. Cahours. Spec. Gew. 2,034 bei 0°. Dampfdichte 9,52—9,66. Riecht schwach himbeerartig. Butlerow (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1863, 497).

			Cahours, Mittel		Maass	Dichte
4 C	24	17,91	17,75	C-Dampf	4	1,6640
6 H	6	4,47	4,56	H-Gas	6	0,4158
Pb	104	77,62	—	Pb-Dampf	1	7,1931
$(C^2H^3)^2Pb$	134	100,00		Bleibimethyldampf	1	9,2729

Zersetzungen. Sauerstoff, Chlor, Jod und die *Säuren* zersetzen unter Bildung von Bleisesquimethylverbindungen. Z. B. $2(C^2H^3)^2Pb + HCl = (C^2H^3)^3Pb^2Cl + C^2H^4$.

Verbindungen. Löst sich leicht in Weingeist und Vinäther, aber nicht in Wasser. Cahours.

Bleikern $C^2Pb^2H^2$.

* Bleisesquimethyloxyd. $C^2(C^2H^3)^2Pb^2, H^2, HO = (C^2H^3)^3Pb^2O$. (IV.509.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 65.

Sesquiplumbmethyloxyd.

Das *Hydrat* geht beim Destilliren von Jod-Bleisesquimethyl mit festem Kalihydrat als Oel über, welches beim Erkalten zu prismatischen Nadeln erstarrt. Bläut geröthetes Lackmus. Riecht senfölartig. Cahours.

* Jod-Bleisesquimethyl. $C^2(C^2H^3)^2Pb^2H^2, HJ = (C^2H^3)^3Pb^2J$. (IV. 509.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 65.
Jod-Sesquiplumbmethyl.

Versetzt man Bleibimethyl so lange mit Jod, bis keine Entfärbung mehr stattfindet, so entsteht eine weisse, feste, mit gelben Blättchen von Jodblei untermengte Masse, deren Auflösung in kochendem Weingeist beim Verdunsten lange, farblose, sublimirbare, stechend riechende Nadeln liefert.

			Cahours
6 C	36	9,47	9,28
9 H	9	2,37	2,53
J	127	33,43	33,33
2 Pb	208	54,73	—
$(C^2H^3)^3Pb^2J$	380	100,00	

Löst sich leicht in *Weingeist*, wenig in *Wasser*. Cahours.

* Brom-Bleisesquimethyl. $C^2(C^2H^3)^2Pb^2H^2, HBr = (C^2H^3)^3Pb^2Br$. (IV. 509.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 65.
Brom-Sesquiplumbmethyl.

Entsteht bei Behandlung von Bleibimethyl mit Hydrobromsäure unter Entwicklung von Aethylwasserstoff. Cahours.

			Cahours
6 C	36	10,69	10,51
9 H	9	2,70	2,86
Br	80	24,18	24,05
2 Pb	208	62,43	—
$(C^2H^3)^3Pb^2Br$	333	100,00	

* Chlor-Bleisesquimethyl. $C^2(C^2H^3)^2Pb^2H^2, HCl = (C^2H^3)^3Pb^2Cl$. (IV. 509.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 65.
Chlor-Sesquiplumbmethyl.

Die unter Entwicklung von Aethylwasserstoff entstehende Lösung von Bleibiäthyl in heisser Salzsäure scheidet beim langsamen Erkalten lange, seideglänzende, sublimirbare Nadeln ab.

			Cahours
6 C	36	12,44	12,59
9 H	9	3,12	3,24
Cl	35,5	12,34	12,28
2 Pb	208	72,10	—
$(C^2H^3)^3Pb^2Cl$	288,5	100,00	

Löst sich ziemlich reichlich in kochendem *Wasser*, leichter noch in kochendem *Weingeist*. Cahours.

Quecksilberkern C^2HgH^3.

* Mercurmethyl. $C^2HgH^3 = (C^2H^3)Hg$. (IV. 509.)

BUCKTON (1858). *Chem. Gaz.* 1858, 117; *Ann. Pharm.* 108, 103; *J. pr. Chem.* 74, 383; *Chem. Centr.* 1859, 125. — *N. Chem. Soc. J.* 1, 17; *Chem. Centr.* 1863, 852.

Quecksilbermethylid, BUCKTON.

Bildung und Darstellung. 1. Entsteht beim Destilliren von Jod-Bimercurmethyl mit fein gepulvertem Cyankalium neben Paracyan, Jodkalium, metallischem Quecksilber und mehreren in Folge secundärer Zersetzungen auftretenden gasförmigen Producten. $(C^2H^3)Hg^2J + KCy = C^2H^3Hg + Cy + KJ + Hg$.. Bei Anwendung von Kali- oder Kalkhydrat statt des Cyankaliums erfolgt die Bildung weniger leicht. — Das Destillat wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt. BUCKTON. — 2. Viel zweckmässiger lässt man Natriumamalgam auf Jodformafer bei Gegenwart von Essigvinester einwirken. $C^2H^3J + Na + Hg = (C^2H^3)Hg + NaJ$. Man übergiesst das Natriumamalgam in einem mit einer LIEBIG'schen Kühlröhre verbundenen Kolben mit einer Mischung von 10 Th. Jodformafer und 1 Th. Essigvinester. Die Einwirkung wird je nach Erforderniss durch Schütteln befördert oder durch Eintauchen in kaltes Wasser gemässigt. Sobald die Temperatur sinkt und der Kolbeninhalt dick und teigig geworden ist, destillirt man zunächst den etwa vorhandenen Ueberschuss des Jodformafers im Wasserbade ab, um ihn auf frisches Amalgam wirken zu lassen, übergiesst den Rückstand mit Wasser und destillirt nun aus einem nicht über 110° hinaus zu erhitzenden Oelbade. Die Aetherschicht des Destillats wird von dem begleitenden Wasser getrennt, zur Entfernung von Essigvinester mit weingeistigem Kali geschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. FRANKLAND und DUPPA (*Ann. Pharm.* 130, 104).

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 3,069 spec. Gew. und zwischen 93—96° siedend. Dampfdichte 8,29. Riecht schwach süsslich. BUCKTON.

			Maass	Dichte
2 C	12	C-Dampf	2	0,8320
3 H	3	H-Gas	3	0,2079
Hg	100	Hg-Dampf	2	6,9333
C^2H^3Hg	115	Mercurmethyldampf	1	7,9732

Zersetzungen. 1. Lässt sich leicht entzünden und *verbrennt* mit leuchtender Flamme unter Ausstossung von Quecksilberdämpfen. — 2. *Sauerstoff, Jod, Brom* und *Chlor* zersetzen, und zwar *Jod* unter Bildung von Jod-Bimercurmethyl und Methylgas. $2\,(C^2H^3)Hg + J = (C^2H^3)Hg^2J + C^2H^3$. — 3. Concentrirte *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* bilden mit Mercurmethyl unter Entwicklung von Sumpfgas ein Bimercurmethylsalz, z. B. $2\,(C^2H^3)Hg + HCl = (C^2H^3)Hg^2Cl + C^2H^4$. — 4. Bei Einwirkung von *Dreifach-Chlorphosphor* entsteht Chlor-Bimercurmethyl. — 5. Bei Behandlung mit *Zink und verdünnten Säuren* wird unter Entwicklung von Gasen metallisches Quecksilber abgeschieden. — 6. *Dreifach-Chlorantimon* scheidet daraus einen Theil des Quecksilbers ab, verbindet sich aber mit einem anderen Theil zu einer aus Weingeist krystallisirbaren Doppelverbindung $= 3\,((C^2H^3)HgCl) + (C^2H^3)^3SbCl^2$. BUCKTON.

Verbindungen. Wird leicht von *Weingeist* und *Vinäther*, nicht von Wasser gelöst. — Löst *Phosphor*, *Caoutchouc* und *Harze* reichlich, *Schwefel* nur in geringer Menge. — Bildet mit *Zweifach-Chlorzinn* eine krystallinische Verbindung, die durch Wasser zu Chlor-Bimercurmethyl und einem löslichen Zinnsalz zersetzt wird. BUCKTON.

Quecksilberkern $C^2Hg^2H^2$.

* Bimercurmethyloxyd. $C^2Hg^2H^2, HO = (C^2H^3)Hg^2O$. (IV. 509.)

STRECKER (1854). *Ann. Pharm.* 92, 57; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 343.

Hydrargyrmethyloxyd. STRECKER.

Salpetersaures Bimercurmethyloxyd. $C^2H^3Hg^2O, NO^5 + Aq.$ — Man zerlegt Jod-Bimercurmethyl in weingeistiger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und verdampft das Filtrat im Vacuum. — Perlglänzende Blättchen, die bei 100° zu einer farblosen, krystallinisch wieder erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in Weingeist, weniger löslich in Wasser. Halten 18,9 Proc. NO^5 (Rechn. 18,9 NO^5). — Salzsäure fällt aus den Lösungen *Chlor-Bimercurmethyl* in perlglänzenden Blättchen. STRECKER.

* Jod-Bimercurmethyl. $C^2Hg^2H^2, HJ = (C^2H^3)Hg^2J$. (IV. 509.)

FRANKLAND (1853). *N. Phil. Mag. J.* 5, 159, 239; *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 57; *Ann. Pharm.* 85, 329; *J. pr. Chem.* 58, 421; *Chem. Centr.* 1853, 225. — *Ann. Pharm.* 130, 104; *N. Chem. Soc. J.* 1, 415.

Bildung und Darstellung. 1. Jodformafer färbt sich bei Behandlung mit metallischem Quecksilber im Sonnenlicht anfangs vom ausgeschiedenen Jod roth, dann setzt sich unter Entfärbung gelbes Jodquecksilber ab, nach einigen Tagen entstehen weisse Krystalle an den Gefässwandungen und im Laufe einer Woche erstarrt Alles zu einer Krystallmasse, deren vinätherische Lösung man dem freiwilligen Verdunsten überlässt. — 2. Behandelt man eine weingeistige Lösung von Mercurmethyl mit Jod bis zur beginnenden Färbung, so scheidet sich ein Krystallbrei von Jod-Bimercurmethyl aus, den man mit Weingeist wäscht und aus heissem Holzgeist umkrystallisirt.

			FRANKLAND, Mittel	
			Nach „1“ dargest.	Nach „2“ dargest.
2 C	12	3,51	3,57	3,54
3 H	3	0,88	0,90	1,10
J	127	37,10	36,56	37,07
2 Hg	200	58,51	—	58,20
$(C^2H^3)Hg^2J$	342	100,00		

Löst sich nicht in *Wasser*, gut in *Weingeist*, leichter in *Jodformafer* und *Vinäther*, am besten in *Holzgeist*. — *Kali* und *Ammoniak* zersetzen zu Bimercurmethyloxyd, welches sich im Ueberschuss derselben löst. FRANKLAND.

Verbindungen, 4 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern C^4H^2.

Klume oder Acetylen. C^4H^2. (IV. 509.)

BERTHELOT. *Compt. rend.* 50, 805; *N. J. Pharm.* 37, 425; *Ann. Pharm.* 116, 116; *J. pr. Chem.* 81, 65; *Chem. Centr.* 1860, 655. — *Compt. rend.* 54, 515; *Ann. Pharm.* 123, 207. — *Compt. rend.* 54, 640; *Ann. Pharm.* 123, 212. — *Compt. rend.* 54, 1042; *Ann. Pharm.* 123, 214; *Chem. Centr.* 1862, 508. — *Instit.* 1862, 219; *Ann. Pharm.* 124, 272. — Zusammenstellung: *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 52. — *Compt. rend.* 58, 977.

SAWITSCH. *Compt. rend.* 52, 157; *Ann. Pharm.* 119, 184; *J. pr. Chem.* 83, 250; *Chem. Centr.* 1861, 250.

REBOUL. *Compt. rend.* 54, 1229; *Instit.* 1862, 218; *Ann. Pharm.* 124, 267. — *Compt. rend.* 55, 136; *Ann. Pharm.* 125, 81; *Chem. Centr.* 1862, 862.

MIASNIKOFF. *Bull. Soc. chim.* 1861, 12; *Ann. Pharm.* 118, 330; *J. pr. Chem.* 84, 244; *Chem. Centr.* 1861, 749.

WÖHLER. *Ann. Pharm.* 124, 220; *Chem. Centr.* 1862, 976.

Bildung. 2. Beim Durchleiten von ölbildendem Gas oder der Dämpfe von Weingeist, Vinäther, Aldehyd oder Holzgeist durch eine rothglühende Röhre. Aetherdampf liefert das Acetylen am reichlichsten. BERTHELOT. Acetylen entsteht sehr allgemein beim Durchleiten der Dämpfe organischer Substanzen durch ein rothglühendes Rohr, jedoch in der Regel nicht, wenn Salze organischer Säuren oder andere organische Verbindungen bloss der trocknen Destillation aus einer Retorte unterworfen werden. — Es ist ein Bestandtheil des Leuchtgases. BERTHELOT. — 3. Beim Ueberleiten von Chloroform-Dampf über rothglühendes Kupfer und beim Durchleiten von Chlorformafer-Dampf durch ein nicht ganz zum Dunkelrothglühen erhitztes Rohr. BERTHELOT. — 4. Beim Ueberleiten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Salzsäuregas über rothglühendes Siliciummagnesium. — Beim Einwirken des Inductionsfunkens auf ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, oder beim Ueberleiten dieses Gemenges über roth- oder weissglühendes Eisen, oder endlich beim Glühen eines innigen Gemenges von Thonerde und Kohle in Salzsäuregas scheint kein Acetylen zu entstehen. BERTHELOT. — 5. Beim Einwirken der Hitze oder besser der Funken eines kräftigen Inductionsapparates auf Sumpfgas wird ein Theil desselben in Acetylen und Wasserstoff zerlegt ($2 C^2H^4 = C^4H^2 + 6 H$), während ein anderer Theil in seine Elemente zerfällt. BERTHELOT. — 6. Unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens, welchen man in reinem Wasserstoffgas zwischen Spitzen von dichter, gereinigter Gaskohle erzeugt, vereinigen sich Kohlenstoff und Wasserstoff direct zu Acetylen. Man benutzt die in Gasretorten sich absetzende Kohle, nachdem man sie zuerst einige Zeit an der Luft, dann 1½ Stunden in

trocknem Chlorgas geglüht hat. Mittelst Holzkohle gelingt die Bildung des Acetylens schlecht, während Graphit mit fast demselben Erfolge wie Holzkohle benutzt werden kann. — Bei Anwendung von Inductionsfunken an Stelle des Flammenbogens entsteht kein Acetylen. BERTHELOT. — 7. Bei Einwirkung von überschüssigem weingeistigem Kali auf Zweifach-Bromvine. $C^4H^4Br^2 + KO = C^4H^3Br + KBr + HO$. — $C^4H^3Br + KO = C^4H^2 + KBr + HO$. SAWITSCH. — 8. Beim Erhitzen von Bromvine mit Amyloxyd-Natron in geschlossenen Gefässen auf 100°. $C^4H^3Br + C^{10}H^{11}O, NaO = C^4H^2 + C^{10}H^{12}O^2 + NaBr$. SAWITSCH. — 9. Tröpfelt man Zweifach-Brom-Bromvine (C^4H^3Br, Br^2) in überschüssiges, siedendes, weingeistiges Kali, so entwickelt sich ein Gemenge von Acetylen- und Bromacetylengas, verunreinigt mit Kohlensäure und den Dämpfen von Weingeist und Bibromvine. REBOUL. — 10. Kohlenstoffcalcium, erhalten durch Einwirkung von Kohle auf CARON's Zinkcalcium-Legirung in sehr hoher Temperatur, zersetzt sich mit Wasser in Kalkhydrat und Acetylen. WÖHLER. — 11. Leitet man rohes, dampfförmiges Bromvine (C^4H^3Br) in eine gekühlte ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich anfangs gelbes, später grau werdendes Acetylen-Silber aus. Letzteres entsteht reichlicher, wenn die Dämpfe vor dem Eintreten in die Silberlösung einige Male durch heisses weingeistiges Kali geleitet werden. — Reines Bromvine bildet kein Acetylen-Silber. MIASNIKOFF.

Darstellung. Man leitet das auf die eine oder andere Weise gewonnene, Acetylen enthaltende Gasgemenge in eine ammoniakalische Lösung von Halb-Chlorkupfer, oder von schwefligsaurem Kupferoxydul, oder in eine mit etwas freiem Kali versetzte Lösung von Halb-Chlorkupfer in wässrigem Chlorkalium, oder endlich in ammoniakalische Silberlösung. Das sich ausscheidende Acetylen-Kupfer, resp. Acetylen-Silber, liefert beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure reines Acetylengas. BERTHELOT. MIASNIKOFF. REBOUL.

Eigenschaften. Farbloses, unangenehm riechendes Gas. Spec. Gew. 0,92.

Zersetzungen. 1. *Inductionsfunken* zersetzen das Acetylengas unter Abscheidung von Kohle. BERTHELOT. — 2. *Verbrennt* angezündet mit hell leuchtender, stark russender Flamme. BERTHELOT. — 3. Mit *Chlorgas* detonirt es unter Abscheidung von Kohle. $C^4H^2 + 2Cl = 4C + 2HCl$. Unter Umständen aber findet auch Vereinigung zu Zweifach-Chloracetylen $= C^4H^2Cl^2$ Statt. BERTHELOT.

Verbindungen. *Wasser* verschluckt sein doppeltes Volum Acetylengas. REBOUL. — *Vitriolöl* absorbirt bei lange fortgesetztem Schütteln das Acetylen unter Bildung von *Acetylschwefelsäure*. BERTHELOT. — Verbindet sich mit *Brom* und *Chlor*. BERTHELOT. REBOUL. — Eine gesättigte warme wässrige Lösung von *Hydriodsäure* absorbirt langsam Acetylengas zu $C^4H^4J^2$, einer etwa bei 182° flüchtigen Flüssigkeit, welche doppelt so schwer ist als Wasser. BERTHELOT.

Acetylen-Kupfer. — Wurde zuerst von QUET erhalten, indem er das beim Ueberspringen von Inductionsfunken in flüssigen Weingeist auftretende Gas in ammoniakalische Halb-Chlorkupferlösung

leitete (1858. *Compt. rend.* 46, 903). — Bildet sich auch beim Einleiten von Leuchtgas in eine ammoniakalische Lösung von Halb-Chlorkupfer oder schwefligsaurem Kupferoxyduloxyd oder in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kupferoxydul-Natron oder Kupferoxydul-Ammoniak (erhalten durch Schütteln von Kupferasche mit concentrirtem wässrigem Ammoniak). BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 109, 351). — Entsteht ferner beim Einleiten von Acetylengas, oder irgend einem Acetylen haltenden Gasgemenge in eine Lösung von Halb-Chlorkupfer in wässrigem Ammoniak oder in mit freiem Kali versetztes wässriges Chlorkalium oder in eine Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul. BERTHELOT. — Auch Bromacetylen (C^4BrH) gibt mit ammoniakalischem Halb-Chlorkupfer Acetylen-Kupfer. REBOUL.

Matt kupferrother Niederschlag, QUET, fast zinnoberroth oder dunkelviolettroth und flockig, BÖTTGER; nach dem Trocknen im Vacuum braun, QUET, mit einem Stich in's Violette, BÖTTGER. Von wechselnder Zusammensetzung, ausdrückbar durch die Formel $C^4Cu^2H + n\,Cu^2O$. BERTHELOT. — Verpufft durch Schlag oder beim Erhitzen auf etwas über 100° unter Lichtentwicklung, QUET, BÖTTGER, und Hinterlassung seines dreifachen Volums eines sammetschwarzen, sehr voluminösen, aus Kohle und Kupfer bestehenden Pulvers, BÖTTGER; detonirt bei 120° unter Bildung von Kohle, Kupfer, Wasser, Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, BERTELOT. — Sehr verdünnte *Salzsäure* löst das Acetylen-Kupfer bei mittlerer Temperatur ohne Gasentwicklung zu einer grünlich-gelben Flüssigkeit, und Kali fällt es aus dieser Lösung bei unvollständigem Neutralisiren unverändert. Salzsäure von 1,1 spec. Gew. bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur eine kaum merkliche und bald nachlassende Gasentwicklung, während beim Erwärmen damit stürmische Gasentwicklung eintritt und eine salzsaure Lösung von Halb-Chlorkupfer entsteht. — In *Chlorgas* und *Bromdampf*, sowie beim Zusammentreffen mit feingepulvertem *Jod* erfolgt Entzündung unter Ausscheidung von Kohle. — Wässriges *Cyankalium* löst unter Gasentwicklung zu farblosem Halb-Cyankupferkalium. — Schwefelsäure, Ammoniak, Kali und Essigsäure sind selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung. BÖTTGER. — Lässt man wässriges *Ammoniak* bei Gegenwart von Zink auf Acetylen-Kupfer einwirken, so wird Vinegas entwickelt. BERTHELOT.

Acetylen-Silber. — Wurde von QUET 1858 durch Einleiten der bei der Zersetzung des Weingeists mittelst Inductionsfunken oder im rothglühenden Porcellanrohr auftretenden Gase in ammoniakalisches Chlorsilber dargestellt (*Compt. rend.* 46, 903), von BÖTTGER beim Durchleiten von Leuchtgas in eine stark ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, sowie durch Behandlung von feuchtem Acetylen-Kupfer mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. — Entsteht ferner beim Einleiten von Acetylen oder Acetylen haltenden Gasen in ammoniakalische Silberlösung. BERTHELOT. MIASNIKOFF. — Weisser, beim Trocknen grau werdender

Niederschlag, QUET; schwärzlich-grauer, flockiger Niederschlag, welcher allmälig dunkler, zuletzt ganz schwarz wird, BÖTTGER; gelbes, bald grau werdendes Pulver, MIASNIKOFF. Hält 87,22 — 89,05 Proc. Ag (Rechn. für $C^4H^2Ag^2$ = 89,25 Ag). MIASNIKOFF.

Detonirt über 100° und durch Schlag, QUET, und zwar weit heftiger als Acetylen-Kupfer und mit Hinterlassung eines aus Kohle und Kupfer bestehenden, sammetschwarzen, sehr voluminösen Pulvers, BÖTTGER. — Explodirt auch in Berührung mit *Chlorgas* oder feingepulvertem *Jod*, BÖTTGER, sowie mit *Salzsäuregas*, MIASNIKOFF. Wässrige Salzsäure entwickelt damit reines Acetylengas. MIASNIKOFF.

Anhang zum Acetylen.

* Acetylschwefelsäure und Acetylalkohol. (IV. 510.)

Die bei starkem und lange fortgesetztem Schütteln von Acetylengas mit Vitriolöl entstehende *Acetylschwefelsäure*, $C^4H^2, 2HO, 2SO^3$, (s. Acetylen) liefert ein gut krystallisirendes Barytsalz. Unterwirft man die durch Absorption von Acetylen durch Schwefelsäure erhaltene saure Flüssigkeit der Destillation und rectificirt das Destillat fractionirend, so erhält man eine eigenthümliche leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche dem Aceton ähnlich und sehr heftig reizend riecht, sich in 10—15 Th. Wasser löst und aus dieser Lösung durch kohlensaures Kali wieder abgeschieden wird. Sie ist *Acetylalkohol* = $C^4H^4O^2$. BERTHELOT (*Compt. rend.* 50, 805; *Ann. Pharm.* 116, 116).

* Jod-Acetylen.

Erhitzt man Acetylen mit Jod im verschlossenen Ballon 15—20 Stunden auf 100°, so entsteht *Zweifach-Jodacetylen*, $C^4H^2J^2$. Es schmilzt bei 70° und entwickelt mit weingeistigem Kali Acetylengas. BERTHELOT (*Compt. rend.* 58, 977). — Leitet man Acetylengas in vinätherische Jodlösung oder besser schüttelt man Acetylensilber mit vinätherischer Jodlösung, bis diese entfärbt ist, so hinterlässt das ätherische Filtrat gelblich gefärbte Krystalle von *Vierfach-Jodacetylen*, $C^4H^2J^4$. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, riecht widerwärtig, zersetzt sich unter Bräunung, wenn es zum Schmelzen erhitzt wird, und löst sich in Weingeist, Vinäther und Schwefelkohlenstoff. Entwickelt mit den verschiedensten Reagentien Acetylengas. Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Jodoform. BEREND (*Ann. Pharm.* 130, 122).

* Zweifach-Bromacetylen. C^4H^2, Br^2. (IV. 510.)

BERTHELOT (1860). *Compt. rend.* 50, 805; *Ann. Pharm.* 116, 116; *Chem. Centr.* 1860, 655. — *Instit.* 1862, 219; *Ann. Pharm.* 124, 272.

Leitet man Acetylen (erzeugt durch Einleiten der beim Zersetzen von Aetherdampf im rothglühenden Rohr entstehenden Dämpfe in ammoniakalisches Halb-Chlorkupfer und Behandlung des gebildeten Acetylen-Kupfers mit verdünnter Salzsäure) in unter Wasser befindliches Brom und entfernt darauf den Ueberschuss des letzteren durch wässriges Kali, so erhält man farbloses, öliges, dem Zweifach-Bromvine ähnlich riechendes Zweifach-Bromacetylen. Hält 86,1 Proc. Br (Rechn. 86,0 Br). — Beginnt bei 130° zu sieden, zersetzt sich aber dabei unter rascher Erhöhung des Siedepunkts. BERTHELOT. — Das aus Acetylen-Kupfer (welches durch

Einleiten der bei Behandlung von Zweifach-Brom-Bromvine mit weingeistigem Kali resultirenden Dämpfe in ammoniakalisches Halb-Chlorkupfer dargestellt ist) mittelst Salzsäure entwickelte Acetylengas gibt beim Zusammentreffen mit Brom Zweifach-Brom-Bibromvine, $C^4Br^2H^2, Br^2$. REBOUL (*Compt. rend.* 54, 1229).

Maleïnsäure. C^4H^2, O^4 oder $C^8H^4O^8$. (IV, 510.)

S. Verbind. mit 8 C.

Bromkern C^4BrH.

* Bromacetylen. C^4BrH. (IV. 520.)

REBOUL (1862). *Compt. rend.* 54, 1229; *Instit.* 1862, 218; *Ann. Pharm.* 124, 267. — *Compt. rend.* 55, 136; *Ann. Pharm.* 125, 81; *Chem. Centr.* 1862, 862.

Tröpfelt man Zweifach-Brom-Bromvine in kochende weingeistige Kalilösung und leitet die entstehenden Dämpfe durch mehrere, Wasser enthaltende und mit Kohlensäure gefüllte Waschflaschen, um beigemengte Weingeist- und Bibromvine-Dämpfe zu entfernen, so erhält man nach dem Beseitigen der Kohlensäure ein Gemenge von etwa 60 Proc. Acetylengas und 40 Proc. Bromacetylengas. Dabei verdichtet sich in den Waschflaschen unter dem Wasser flüssiges Bibromvine, welches in reichlicher Menge Acetylengas und Bromacetylengas verschluckt enthält und beim Erwärmen auf 80° in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparate ein Gasgemenge liefert, in welchem sich nach dem Fortnehmen der Kohlensäure etwa 80—85 Proc. Bromacetylen befinden. Fast reines Bromacetylen entsteht beim Behandeln von Zweifach-Brom-Bibromvine mit weingeistigem Kali. $C^4Br^2H^2, Br^2 - HBr - 2Br = C^4BrH$. — Verdichtet sich unter einem Druck von 3 Atmosphären. Entzündet sich an der Luft und brennt mit purpurfarbner Flamme unter Ausscheidung von Kohle und Entwicklung von Hydrobrom, Kohlensäure und Wasserdampf. Erzeugt in ammoniakalischer Halb-Chlorkupfer-Lösung den rothen Niederschlag von Acetylen-Kupfer. Beim Behandeln mit Brom entsteht Zweifach-Brom-Tribromvine. REBOUL.

Stammkern C^4H^4.

Vine oder Aethylen. C^4H^4. (IV. 520.)

Bildung. 3. Beim Ueberleiten eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Hydrothion oder Phosphorwasserstoff über rothglühendes Kupfer entsteht neben Sumpfgas, Wasserstoff und etwas Naphtalin auch Vinegas in bemerkbarer Menge. Es tritt noch reichlicher auf, wenn man dem Gasgemenge etwas Kohlenoxyd hinzumischt und über glühendes Eisen leitet. BERTHELOT (*Compt. rend.* 43, 236). — 4. Beim Einwirken von freiem Wasserstoff auf Einfach- oder Anderthalb-Chlorkohlenstoff in beginnender Rothglühhitze. Zweifach-Chlorkohlenstoff liefert bei gleicher Behandlung zugleich Sumpfgas. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 48 und 53, 69). — 5. Beim Erhitzen von Zweifach-Jodforme mit Kupfer und Wasser im zugeschmolzenen Rohr entsteht neben Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und verschiedenen anderen Kohlenwasserstoffen von der Formel C^nH^n auch Vinegas. BUTLEROW (*Compt. rend.* 53, 247). — 6. Beim Erhitzen von Zweifach-Chlorvine mit Kupfer, Jodkalium und Wasser auf 275° wird etwas

Vinegas, gemengt mit Chlorvine gebildet. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 69). — 7. Bei der trocknen Destillation von ameisensaurem Baryt entsteht Vinegas neben Sumpfgas, Propylen, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff. BERTHELOT (*Compt. rend.* 43, 236). Auch bei der trocknen Destillation von buttersaurem Baryt, sowie eines Gemenges von gleichen Theilen essigsaurem Natron und Natronkalk wird Vinegas gebildet; ferner beim Destilliren von Krümelzucker oder Rohrzucker mit Natronkalk und in besonders reichlicher Menge bei der Destillation eines Gemenges von 10 Th. Oelsäure, 3 Th. gelöschtem Kalk und 3 Th. Natronkalk. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 69). — 8. Beim Behandeln von Acetylen-Kupfer mit Zink und ammoniakalischem Wasser. $C^4H^2 + 2H = C^4H^4$. BERTHELOT (*Compt. rend.* 54, 515).

Darstellung. Zu 1a. Setzt man dem Gemisch von Weingeist und Vitriolöl so viel Sand hinzu, dass eine dicke, kaum mehr flüssige Masse entsteht, so findet beim Erhitzen kein Aufblähen Statt und die Zersetzung des Weingeists kann ganz vollständig bewirkt werden. Es liefern bei dieser Behandlung 50 Grm. Weingeist über 22 Liter Vinegas. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 91, 127).

Zersetzungen. Zu 1. Ein *elektrisch-glühender Platindraht* zerlegt das Vinegas theilweise in Kohlenstoff und Wasserstoff. GROVE (*Ann. Pharm.* 63, 1). — Beim Behandeln mit einer elektrisch-glühenden Platinspirale findet kaum merkliche Volumvergrösserung Statt, da unter Ausscheidung von Kohle nicht Wasserstoff, sondern Sumpfgas gebildet wird. BUFF und HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129). Der vom Platin ausgehende Flammenbogen, sowie der Funkenstrom bewirken weiter gehende Zerlegung in Kohle und Wasserstoff. BUFF und HOFMANN. — In *Rothglühhitze* wird das Vinegas unter Ausscheidung von Theer zersetzt, welcher bisweilen Naphtalinkrystalle ausscheidet und 92,5—94,1 Proc. C und 6,1—6,8 Proc. H enthält. Das rückständige Gas beträgt im Mittel 89,7 Proc. vom angewandten Volum und ist grösstentheils Sumpfgas mit etwas Wasserstoff, unzersetztem Vinegas und Theerdämpfen. — In *Weissglühhitze* findet völlige Zerlegung in sich ausscheidende Kohle und das doppelte Volum Wasserstoff Statt. MAGNUS (*Pogg.* 90, 1). — Beim Durchleiten von Vinegas durch eine rothglühende Röhre entsteht auch Acetylen. BERTHELOT (*Compt. rend.* 50, 805).

Verbindungen. Es absorbirt 1 Maass *Wasser* nach CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 129):

bei 0°	0,2563 Maass Vinegas,		bei 15°	0,1615 Maass Vinegas,	
„ 5°	0,2153 „	„	„ 20°	0,1488 „	„
„ 10°	0,1837 „	„			

Vitriolöl verschluckt Vinegas bei anhaltendem Schütteln unter Bildung von Weinschwefelsäure. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 385).

Bei fortgesetztem Einleiten von Vinegas in braunen *Einfach-Chlorschwefel*, zuletzt unter Erhitzen auf 100°, entsteht $C^4H^4S^2Cl^2$; auch *Halb-Chlorschwefel* vereinigt sich mit Vinegas, wenn beide unter Ausschluss der Luft auf 100° erhitzt werden, zu $C^4H^4S^2Cl$. GUTHRIE (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 109).

Bei 50stündigem Erhitzen mit gasförmiger *Hydriodsäure* im zugeschmolzenen Kolben auf 100° entsteht Jodvinafer. BERTHELOT (*Compt. rend.* 50, 612). — Bei 100stündigem Erhitzen mit wässriger *Hydrobromsäure* auf 100° wird Bromvinafer oder doch eine ihm ähnliche Verbindung gebildet, während wässrige *Salzsäure* unter gleichen Verhältnissen nur Spuren einer neutralen chlorhaltigen Verbindung liefert. BERTHELOT (*Compt. rend.* 44, 1350). — Leitet man mittelst Schwefelsäure getrocknetes Vinegas über geschmolzenes *Chlorjod*, so entsteht Zweifach-Chlorvine unter Ausscheidung von Jodkrystallen. $C^4H^4 + 2JCl = C^4H^4Cl^2 + 2J$. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 123, 123). — Concentrirte wässrige *unterchlorige Säure* verschluckt Vinegas unter Bildung von Hydro-

chlor-Aethylenoxyd (s. unten). $C^4H^4 + ClO, HO = C^4H^4O^2, HCl$. Carius (*Ann. Pharm.* 124, 265).

Es verschluckt 1 Maass *Weingeist* nach Carius (*Ann. Pharm.* 94, 129):

bei 0°	3,5950	Maass Vinegas,	bei 15°	2,8825	Maass Vinegas,
„ 5°	3,3234	„ „	„ 20°	2,7131	„ „
„ 10°	3,0859	„ „	„ 25°	2,5778	„ „

* Aethyl. $C^4H^5 = C^4H^4, H$. (IV. 526.)

Frankland (1849). *Ann. Pharm.* 71, 171; *Chem. Soc. Qu. J.* 2, 263; *Chem. Centr.* 1850, 97; *N. J. Pharm.* 17, 146. — *Ann. Pharm.* 74, 41; *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 30. — *Ann. Pharm.* 77, 221; *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 322; *N. J. Pharm.* 19, 308; *Chem. Centr.* 1851, 369.

$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ nach Hofmann, Wurtz und Anderen.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodvinafer mit Zink auf 150°. $C^4H^5J + Zn = C^4H^5 + ZnJ$. Dabei zerfällt ein Theil des Aethyls in Aethylwasserstoff und Vinegas. $2\,C^4H^5 = C^4H^6 + C^4H^4$. — 2. Bei Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodvinafer. Es ist nöthig, das freiwerdende Jod durch zeitweises Schütteln mit metallischem Quecksilber fortzunehmen. — Auch hier wird ein Theil des Aethyls in Aethylwasserstoff und Vinegas zerlegt.

Darstellung. Man bringt in eine dickwandige, ungefähr 12 Zoll lange und 10 Millimeter weite, unten geschlossene Glasröhre fein granulirtes Zink und etwa 6 Grm. Jodvinafer, evacuirt darauf mittelst einer durch ein Kautschukrohr verbundenen Luftpumpe und schmilzt dann am oberen, vorher zum Capillarrohr ausgezogenen und dabei in den Wandungen stark verdickten Ende zu. Nach 2stündigem Erhitzen auf 150° erkältet man die Röhre auf — 18° und lässt aus der abgebrochenen Spitze Aethylwasserstoff und Vinegas entweichen. Das Ausströmen dieser Gase lässt bald an Heftigkeit nach, der flüssige Inhalt beginnt zu kochen, und es entweicht in langsamem und regelmässigem Strome Aethylgas. Sobald man überzeugt sein kann, dass dieses die ersteren völlig verdrängt hat, bringt man die Spitze der zuvor sorgfältig getrockneten Röhre unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke, die sich mit dem aufsteigenden Aethylgas füllt. Etwas beigemengter Jodvinafer-Dampf wird durch eine am Platindrath einzuführende, mit rauchender Schwefelsäure getränkte Koakskugel entfernt, und die dadurch hineingebrachte schweflige Säure mittelst einer Kalihydrat-Kugel beseitigt. Aethyl und Aethylwasserstoff werden etwa im Verhältniss von 2 zu 1 erhalten.

Eigenschaften. Farbloses Gas, bei 3° unter einem Druck von 2 1/4 Atmosphären sich zu einer farblosen, leicht beweglichen, etwa bei — 23° kochenden Flüssigkeit verdichtend. Spec. Gew. des Gases 2,0462. Riecht schwach ätherartig, ist aber völlig rein wahrscheinlich geruchlos.

				Maass	Dichte
4 C	24	82,76	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	17,24	H-Gas	5	0,3465
C^4H^5	29	100,00	Aethylgas	1	2,0105

Zersetzungen. Brennt angezündet mit stark leuchtender, weisser Flamme. Nach Zumengung von *Sauerstoffgas* ist Platinschwamm zwar in der Kälte ohne Einwirkung, aber beim Erwärmen werden unter schwachem Erglühen und Abscheidung von etwas Kohle Wasser

und wahrscheinlich Sumpfgas gebildet. — *Schwefel* zersetzt erst bei beginnender Rothglühhitze unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Hydrothion. — *Chlor* wirkt im Dunkeln nicht; im zerstreuten Tageslichte entsteht bei merklicher Volumverminderung augenblicklich eine farblose Flüssigkeit. — *Brom* wirkt im directen Sonnenlichte und bei gelindem Erwärmen ähnlich ein.

Verbindungen. Es verschluckt 1 Maass *Wasser* von 0° 0,03147, von 5° 0,02689, von 10° 0,02355, von 15° 0,02147, von 20° 0,02065 Maass Aethylgas. Bunsen (*Ann. Pharm.* 93, 16). 1 Maass *Weingeist* absorbirt bei 14°,2 unter 0,7448 Meter Druck 18,13 Maass. Wasser trübt die weingeistige Lösung anfangs milchig, dann aber erfolgt rasches und beinahe vollständiges Entweichen des Aethylgases. Frankland.

* Aethylwasserstoff. $C^4H^6 = C^4H^4, H^2$. (IV. 526.)

Frankland und Kolbe (1848). *Ann. Pharm.* 65, 269; *Chem. Soc. Qu. J.* 1, 60; *Chem. Centr.* 1848, 369.

Frankland. *Ann. Pharm.* 71, 171; *Chem. Soc. Qu. J.* 2, 263; *Chem. Centr.* 1850, 97; *N. J. Pharm.* 17, 146. — *Ann. Pharm.* 71, 213; *Chem. Soc. Qu. J.* 2, 297; *N. Ann. Chim. Phys.* 29, 253; *Chem. Centr.* 1850, 104. — *Ann. Pharm.* 77, 221; *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 322; *N. J. Pharm.* 19, 308; *Chem. Centr.* 1851, 369.

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Kolbe und Frankland hielten den Aethylwasserstoff anfangs für Methyl. Erst 1851 erkannte Letzterer, dass beide nur isomer sind. Neuerdings läugnete Schorlemmer (siehe unten) wieder die Verschiedenheit.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von Kalium auf wasserhaltiges Propionitril (Cyanäthyl). Frankland und Kolbe. — 2. Beim Zusammentreffen von Zinkäthyl mit Wasser. $C^4H^5Zn + HO = C^4H^6 + ZnO$. Frankland. — 3. Beim Erhitzen von Jodvinafer mit Zink und Wasser oder Weingeist. $C^4H^5J + 2\,Zn + HO = C^4H^6 + ZnJ, ZnO$. Frankland. — 4. Beim Erhitzen von trocknem Jodvinafer mit Zink oder bei Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodvinafer bei Gegenwart von metallischem Quecksilber. In beiden Fällen entsteht zuerst Aethyl, von dem ein Theil in Aethylwasserstoff und Vinegas zerfällt. $2\,C^4H^5 = C^4H^6 + C^4H^4$. Frankland. — 5. Beim Einwirken von Vitriolöl auf Mercuräthyl. Schorlemmer (*Ann. Pharm.* 132, 234).

Darstellung. 1. Man erhitzt in einem dickwandigen, nach der Füllung evacuirten und zugeschmolzenen Glasrohr fein granulirtes Zink mit Jodvinafer und Wasser zwei Stunden auf 150°. Nach dem Erkalten öffnet man die Spitze des Rohrs unter Wasser und sammelt das ausströmende Gas. Frankland. — 2. Man behandelt Mercuräthyl mit Vitriolöl und wäscht das auftretende Gas durch rauchende Schwefelsäure und zuletzt durch Wasser. Schorlemmer.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Weder durch einen Druck von 20 Atmosphären bei 3° noch durch Erkältung auf — 18° condensirbar. Spec. Gew. 1,075. Geruchlos. Kolbe und Frankland.

				Maass	Dichte
4 C	24	80,0	C-Dampf	4	1,6640
6 H	6	20,0	H-Gas	6	0,4158
C^4H^6	30	100,0	Aethylwasser-stoffgas	2	2,0798
				1	1,0399

Zersetzungen. Brennt angezündet mit schwach bläulicher, nicht leuchtender Flamme. — Mengt man mit dem doppelten Volum *Chlor*, so erfolgt im zerstreuten Tageslichte, unter Verminderung des Volums auf $^2/_3$, rasch Vereinigung zu Salzsäure und einer farblosen Flüssigkeit, $C^4H^4Cl^2$, von der es noch zweifelhaft, ob sie Bichlorvinafer oder Zweifach-Chlorvine ist. Bei Anwendung von dem gleichen Volum Chlor entstehen ohne Volumverminderung Salzsäuregas und Chlorvinafergas. FRANKLAND.

Verbindungen. Es verschluckt 1 Maass *Wasser* von 2° 0,0875, von 6°,2 0,0747, von 8°,3 0,0687, von 15°,5 0,0548, von 21°,5 0,0455 Maass Aethylwasserstoff. SCHICKENDANTZ (*Ann. Pharm.* 109, 116). *Weingeist* verschluckt sein 1,13faches Volum. FRANKLAND und KOLBE.

SCHORLEMMER (*Ann. Pharm.* 132, 234), welcher durch Behandlung von Methyl, wie von Aethylwasserstoff mit Chlor unter den verschiedensten Verhältnissen immer nur Salzsäure und Chlorvinafer (neben Spuren von Bichlorvinafer) erhielt, hält beide für identisch.

Vinäther. $C^4H^5O = C^4H^4, HO$, (IV. 526.)

Aethyläther $= \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Bildung. Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak, BERTHELOT (*Compt. rend.* 34, 80) oder mit Chlormetallen, wie Einfach-Chlor-Mangan, -Kadmium, -Kobalt, -Nickel und -Quecksilber, mit Jod- und Bromquecksilber, mit den schwefelsauren Salzen von Magnesia, Thonerde, Uranoxyd, Maganoxydul, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Kupferoxyd, mit Kali- und Ammoniakalaun, Chrom- und Eisenalaun, mit Hydriod-, Hydrobrom- und Hydrochlorsäure, mit Jod- und Bromvinafer, endlich mit salzsaurem Morphin und Cinchonin im zugeschmolzenen Rohr auf 150—240°. REYNOSO (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385). — Beim Erhitzen von Jod- oder Bromvinafer mit Wasser auf 150—200°. REYNOSO. — Beim Behandeln von Jod- oder Bromvinafer mit Quecksilberoxyd in der Hitze, oder bei gewöhlicher Temperatur im Sonnenlicht. REYNOSO. — Beim Erhitzen von Salpetervinester mit festem Kalihydrat. BERTHELOT *Compt. rend.* 49, 412). — Bei längerer Berührung von Weinsäure mit Zucker und wenig Wasser in porösen Substanzen. Z. B. Beim Stehen von Baumwolle, welche mit den 3 Körpern imprägnirt ist, oder wenn Rosinen, denen der meiste Zucker durch Wasser entzogen ist, oder Fichten- und Tannennadeln, in Ballen geformt, bei 18° unter eine Glasglocke gebracht werden; auch beim Stehen eines Gemenges von Traubenzucker mit feuchter gefällter Kieselsäure. LEUCHS (*J. pr. Chem.* 82, 453).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,7358 bei 0°, Pierre (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 325), 0,73658 bei 0°, Kopp (*Pogg.* 72, 1 und 223), 0,728 bei 7°, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 1). Kocht unter 0,7558 Meter Druck bei 35,5° Pierre, unter 0,752 Meter Druek bei 34,9°, Kopp, unter 339,4 Pariser Linien Druck bei 35,° Delffs. Dampfdichte 2,580 (bei 52° bestimmt), 2,541 (bei 94°), 2,499 (in Wasserstoffgas bei 69,5° bestimmt), 2,580 (in Wasserstoffgas bei 52°). Playfair und Wanklyn (*Edinb. R. Soc. Proc.* 4, 359). — Spannung des Dampfes nach Regnault (*Pogg.* 93, 537):

bei	—20°	0,0692	Meter	bei	60°	1,7303	Meter
„	—10°	0,1132	„	„	70°	2,3095	„
„	0°	0,1823	„	„	80°	2,9472	„
„	10°	0,2865	„	„	90°	3,8990	„
„	20°	0,4348	„	„	100°	4,9204	„
„	30°	0,6370	„	„	110°	6,2490	„
„	40°	0,9136	„	„	116°	7,0762	„
„	50°	1,2680	„				

Williamson (*N. Phil. Mag.* 37, 350) verdoppelt das Atomgewicht des Vinäthers, wie es bereits von *Laurent* und *Gerhardt* (vergl. IV, 530) geschehen ist, und betrachtet ihn als Weingeist, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Aethyl = C^4H^5 ersetzt ist. Da bei Einwirkung von Jodformafer auf Aethyloxyd-Kali nicht ein Gemenge von Formäther und Vinäther, sondern Formevinäther $\left(\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2\Big)$ und ebenso bei Einwirkung von Jodmylafer auf Aethyloxyd-Kali Vinamyläther $\left(\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^4\ H^5\end{matrix}\right\}O^2\Big)$ gebildet werde, so komme auch dem durch Behandlung von Aethyloxyd-Kali mit Jodvinafer entstehenden Vinäther die Formel $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ zu. Will (*Ann. Pharm.* 91, 257) macht darauf aufmerksam, dass auch die Siedepunkte der Aether für die Verdoppelung des ihnen bislang beigelegten Atomgewichts sprechen. Berthelot (*N. J. Pharm.* 26, 25) macht für die Verdoppelung des Atomgewichts geltend, dass beim Erhitzen von Bromvinafer mit weingeistigem Kali viel mehr, fast doppelt so viel Vinäther entstehe, als der Gleichung $C^4H^5Br + KO = C^4H^5O + KBr$ entspreche. Es müsse daher der Weingeist an der Aetherbildung Theil nehmen nach der Gleichung: $C^4H^5Br + C^4H^6O^2 + KO = C^8H^{10}O^2 + KBr$. In der That bleibt ein Theil des Bromvinafers unzersetzt, wenn weniger Weingeist vorhanden ist, als dieser Gleichung entspricht. Auch entsteht, wie hiernach zu erwarten ist, beim Erhitzen von Bromvinafer mit Holzgeist und Kali Formevinäther.

Zersetzungen. Zu 1. Das beim Durchleiten von Aetherdampf durch eine *rothglühende Röhre* entstehende Gasgemenge enthält viel Acetylen. Berthelot (*Instit.* 1859, 410). — Zu 9. Bei Einwirkung von *Vitriolöl* auf Vinäther entsteht fast nur Weinschwefelsäure und nur wenig Isäthionsäure oder eine ihr ähnliche Säure. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 385). — Zu 10. Beim Erhitzen mit Hydriodsäuregas oder Hydrobromsäuregas im zugeschmolzenen Rohr entsteht Jod- resp. Bromvinafer. Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385).

Verbindungen. Eine bei 12° gesättigte Lösung von Aether in *Wasser* hat das spec. Gew. 0,983, in Uebereinstimmung mit Boullay's Angabe, dass das Wasser 1/14 Aether aufnehmen könne Schiff (*Ann. Pharm.* 111, 374).

Alumium. Lässt man Brom und Alumiumfeile auf wasserfreien Vinäther einwirken und kühlt während der heftigen Reaction gut, so entstehen zwei Flüssigkeisschichten. Destillirt man die untere und fängt das zuletzt Uebergehende gesondert auf, so erhält man ein

gelbes, leicht schmelzbares und sehr zerfliessliches Sublimat, Al^2Br^3, $2\,C^4H^5O$. Hält 12,62 Proc. C und 2,78 Proc. H (Rechn. 14,03 Proc. C und 2,36 Proc. H). — Wird über Schwefelsäure weiss. Löst sich in Wasser nur unvollständig und scheidet damit allmälig Alaunerde-Hydrat ab. Verwandelt Cellulose in Glucose. — *Jodalumium-Vinäther* wird in gleicher Weise erhalten. NICKLÈS *Compt. rend.* 52, 869; *N. J. Pharm.* 39, 423).

Antimon. Dreifach-Bromantimon gibt mit Vinäther direct 2 Verbindungen. Die eine, $SbBr^3, 4\,C^4H^5O$ brennt angezündet mit weisser Flamme. Sie hält 19,58 Proc. C und 3,89 Proc. H (Rechn. 18,80 Proc. C und 3,92 Proc. H). Die andere, $SbBr^3, 2\,C^4H^5O$ brennt nur beim Erhitzen. Sie hält 10,37 Proc. C und 2,47 Proc. H (Rechn. 11,0 Proc. C und 2,29 Proc. H). Beide sind sehr unbeständig und zerlegen sich selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke über Schwefelsäure. Sie absorbiren Ammoniakgas unter Verflüchtigung des Vinäthers, zersetzen kohlensaure Alkalien, werden durch Hydrothiongas gefällt. Wasser zersetzt sie unter Bildung von Weingeist und Oxybromür. Sie sind wenig löslich in Vinäther und Schwefelkohlenstoff NICKLÈS (*Compt. rend.* 52, 396; *N. J. Pharm.* 39, 247). — *Dreifach-Bromarsen* verhält sich ähnlich. NICKLÈS.

Wismuth. Brom-Wismuth verbindet sich direct nur unter höherem Druck mit Vinäther, leichter indirect, wenn man diesen mit Brom und gepulvertem Wismuth schüttelt. Im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt $BiBr^3, 2\,C^4H^5O + 4\,Aq$ in sehr zerfliesslichen rhombischen Prismen. Hält 8,47 Proc. C und 2,54 Proc. H (Rechn. 8,57 Proc. C und 2,50 Proc. H). Verhält sich der Bromantimon-Verbindung ähnlich. — Auch *Chlor-Wismuth* verbindet sich mit Vinäther, Jod-Wismuth dagegen nicht. NICKLÈS (*Compt. rend.* 52, 396).

Zinn. Behandelt man Vinäther mit Brom und Zinn, so erhält man aus der Mutterlauge beim Erkalten zerfliessliche, sehr unbeständige Krystalle, $SnBr^2, C^4H^5O$. Halten 22,24 Proc. Sn (Rechn. 22,74 Proc. Sn). NICKLÈS (*Compt. rend.* 52, 869). — Vermischt man 18,5 Th. Vinäther mit 32,42 Th. Zweifach-Chlorzinn, so entsteht $SnCl^2, 2\,C^4H^5O$. Hält 23,24 Proc. C, 5,17 Proc. H, 34,18 Cl und 29,02 Sn (Rechn. 23,33 Proc. C, 5,41 Proc. H, 34,81 Proc. Cl und 28,88 Proc. Sn). ROBIQUET (*N. J. Pharm.* 26, 178).

Thallium. Uebergiesst man Thallium oder besser Einfach-Chlorthallium mit einer reichlichen Menge Vinäther und leitet Chlorgas ein, bis jene gelöst sind, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, deren untere, nachdem man daraus durch einen Kohlensäurestrom unter gleichzeitigem Erhitzen im Wasserbade die flüchtigen Beimengungen entfernt hat, die Verbindung $TlCl^3, 2\,C^4H^5O, HCl + 21\,HO$ darstellt. Sie ist sehr sauer und wird durch schweflige Säure unter Abscheidung von Einfach-Chlorthallium, durch Alkalien unter Fällung von braunem Thalliumhyperoxyd zersetzt. Sie löst sich nur wenig in Wasser und Vinäther, aber leicht in Weingeist. Hält 7,65 Proc. C, 5,38 Proc. H und 23,60 Proc. Cl (Rechn. 7,86 Proc. C, 5,24 Proc. H und 23,27 Proc. Cl). — Versetzt man mit wasserfreiem Vinäther übergossenes Einfach-Bromthallium allmälig mit Brom, so entstehen zwei Schichten,

deren untere, rauchende, nicht flüchtige die Verbindung $TlBr^3, 3\ C^4H^5O$ ist. Hält 12,64 Proc. C und 2,71 Proc. H (Rechn. 12,98 Proc. C uud 2,70 Proc. H). Nicklès Compt. rend. 58, 537; J. Pharm. (4) 1, 22).

Quecksilber. Bei Behandlung von Vinäther mit Brom und Quecksilber werden 2 Schichten erhalten, deren untere beim Verdunsten zuerst Einfach-Bromquecksilber, später die Verbindung $HgBr, 3\ C^4H^5O$ liefert. Hält 34,21 Proc. Hg (Rechn. 34,37 Proc. Hg). Nicklès (*Compt. rend.* 52, 869).

Weingeist. $C^4H^6O^2 = C^4H^4, H^2O^2$. (IV. 545).

Aethylalkohol $= \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ der Typentheorie.

Bildung. 2. Aus Vinegas, wenn man die beim Schütteln desselben mit Vitriolöl entstehende Weinschwefelsäure mit dem 5—6fachen Volum Wasser destillirt. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 385). — 3. Beim Gähren von Mannit, Dulcin, Sorbin, Glycerin, Rohr-, Trauben- und Milchzucker, Gummi, Stärke, Bierhefe mit weissem Käse (oder anderen stickstoffhaltigen Substanzen, insbesondere thierischen Geweben) und kohlensaurem Kalk bei 40°. Es entsteht dabei gleichzeitig Michsäure, und fast aller Stickstoff des Ferments wird gasförmig entwickelt. Berthelot *Compt. rend.* 43, 238).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,8151 bei 0°, Pierre (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 325), 0,80950 bei 0°, Kopp (*Pogg.* 72, 1 und 223), 0,818 bei 14°, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 1), 0,7947 bei 15°, Pouillet (*Compt. rend.* 48, 929). — Siedepunkt 78,3° bei 0,758 Meter Luftdruck, Pierre, 78,4° bei 0,760 Meter, Kopp, 77,9° bei 0,760 Meter, Andrews *Chem. Soc. Qu. J.* 1, 27), 78,25° bei 336,2 Pariser Linien, Delffs. — Dampfdichte 1,599 (bei 100,5° bestimmt), 1,602 (bei 99° bestimmt), 1,562 (in Wasserstoffgas bei 99° bestimmt) 1,580 (in H bei 83,5° bestimmt), 1,592 (in H bei 68° bestimmt). Playfair und Wanklyn (*Edinb. R. Soc. Proc.* 4, 395). — Spannung des Dampfes nach Regnault *Pogg.* 111, 402):

bei	—20°	0,00334	Meter	bei	70°	0,54121	Meter
„	—10°	0,00658	„	„	80°	0,81276	„
„	0°	0,01283	„	„	90°	1,18843	„
„	10°	0,02430	„	„	100°	1,69492	„
„	20°	0,04448	„	„	110°	2,36163	„
„	30°	0,07849	„	„	120°	3,21968	„
„	40°	0,13364	„	„	130°	4,30103	„
„	50°	0,21988	„	„	140°	5,63700	„
„	60°	0,35026	„	„	150°	7,25873	„
				„	155°	8,18501	„

Zersetzungen. Zu 1. Unter den Producten, welche beim Durchleiten von Weingeistdampf durch *rothglühende* Porcellanröhren gebildet werden, befinden sich auch Benzin, Carbolsäure, Aldehyd, Essigsäure (?) und Acetylen. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 295).

Zu 2. Wasserfreier Weingeist erleidet durch den elektrischen *Strom* von 900 Bunsen'schen Elementen keine Veränderung, auch findet, wenn bei längerer Dauer des Versuchs bereits etwas Feuchtigkeit aus der Luft angezogen ist, nur kaum bemerkbare Einwirkung Statt. Lapschin und Tichanowitsch (*N.*

Petersb. Akad. Bull. 4, 81). — Beim Durchschlagen elektrischer Funken scheiden sich schwarze Flocken von Kohle (Perrot) aus unter Bildung einer harzigen Substanz und Entwicklung eines Gases, welches Acetylen enthält, Quet (*Compt. rend.* 46, 903), Berthelot, aber kein Vinegas und bei Behandlung mit Brom Zweifach-Brom-Brompropylen ($C^6H^5Br^3$) liefert, Perrot (*Compt. rend.* 46, 180). — Macht man absoluten Weingeist durch Zusatz von 1 Proc Schwefelsäurehydrat oder Aetzkali leitend, so genügt schon der Strom von 10 Bunsen'schen Elementen zur Electrolyse. Es entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff, während sich in der Flüssigkeit Aldehyd erzeugt. P. Jaillard (*Compt. rend.* 58, 1203).

Zu 3. Unter den Metalloxyden sind es besonders die von der Formel R^2O^3, welche die *langsame Verbrennung* des Weingeistdampfes unterhalten. Ashby (*Lond. R. Soc. Proc.* 7, 322). — Kupferdrath glüht in Weingeistdampf namentlich dann lange fort, wenn er im Beginne des Glühens mit einem Stückchen Coaks in Berührung war. Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* 3, 429).

Zu 4. Leitet man unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in 80procentigen Weingeist *Chlorgas*, so scheidet sich ölförmiges Bichlor - Acetal ($C^{12}H^{12}Cl^2O^4$) ab. Lieben (*Compt. rend.* 44, 1345). Sehr starker Weingeist gibt bei Behandlung mit Chlor Trichlor-Acetal. Dumas (*Compt. rend.* 44, 1345). — Lässt man auf sehr verdünnten und nicht gekühlten Weingeist Chlor einwirken und destillirt alsdann, so gehen Aldehyd, Ameisen- und Essigvinester, Acetal und Chloracetal über, während im Rückstande ausser Salzsäure eine nicht flüchtige Säure, wahrscheinlich Gycolsäure bleibt. Lieben. — Bei Einwirkung von Chlor auf 80procentigen, auf 10—15° abgekühlten Weingeist entsteht Acetal, wenn dieselbe unterbrochen wird, sobald die Bildung von Substitutionsproducten beginnt. Stas (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 146). — Versetzt man 36grädigen Weingeist mit dem gleichen Volum aus reiner Salzsäure und Salpetersäurehydrat bereitetem *Königswasser*, so beginnt nach 10—15 Minuten die Einwirkung. Die Flüssigkeit erhitzt sich bis zum Kochen; es verflüchtigen sich unter Entwicklung von Stickoxydul- und Stickoxydgas Aldehyd, Salpeter- und Ameisenformester, Chloral, Ameisensäure und Chloroform (?), und beim nachherigen Destilliren gehen ausser Weingeist noch Essigsäure, Essigvinester, Oxalvinester und Acetal über, während Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und andere Substanzen im Rückstande bleiben. Bonnet (*Compt. rend.* 45, 386).

Zu 9. Die saure Flüssigkeit, aus der sich nach Black's Methode Salpeterigvinester abgeschieden hat, enthält Salpetersäure, verschiedene Ester und Aldehyde, Ameisensäure, Essigsäure, Glyoxal, Glycolsäure und Glyoxylsäure. Die letztere Säure scheint durch weitere Oxydation der Glycolsäure zu entstehen. $C^4H^6O^2 + 3\,NO^5 = C^4H^4O^6 + 2\,HO + 3\,NO^3$. — $C^4H^4O^6 + 2\,O = C^4H^4O^8$. Debus (*Ann. Pharm.* 100, 1).

Zu 10. Bei Behandlung von Weingeist mit *chloriger Säure* entsteht Essigvinester. $2\,C^4H^6O^2 + ClO^3 = C^8H^8O^4 + 3\,HO + HCl$. Schiel (*Ann. Pharm.* 112, 73).

Zu 12. Bei längerem Erwärmen gleicher Theile Weingeist und *Selensäurehydrat* auf 100° entsteht Weinselensäure. Wird destillirt, so geht bei 104° Vinäther über, bei 160—180° treten grüne Dämpfe von seleniger Säure auf, es bilden sich Kohlenoxyd, Ameisensäure und Essigsäure, und zuletzt erstarrt die Mischung krystallinisch. Fabian (*Ann. Pharm.* 1860, Suppl. 1, 241.)

Zu 13. Erhitzt man Weingeist mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, so muss die Temperatur um so höher steigen und die Einwirkung um so länger dauern, je verdünnter die Schwefelsäure ist, wenn Aetherification des Weingeistes bewirkt werden soll. Bei Ueberschuss von Weingeist entsteht im Allgemeinen nur Aether und Weinschwefelsäure. Ueberwiegt die Schwefelsäure, so wird nur wenig Aether und, wenn die Temperatur hoch, viel Vinegas gebildet. Letzteres entsteht niemals unter 120°, doch kann bei dieser Temperatur schon schweflige Säure auftreten. Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.*

48, 385). — Die meisten *schwefelsauren Salze* erzeugen beim Erhitzen mit Weingeist im zugeschmolzenen Rohr auf 200—240° Aether. Die schwefelsauren Salze von Bittererde, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobaltoxydul und Uranoxyd erleiden dabei keine Veränderung. Schwefelsaures Stickoxydul wird theilweise zu unlöslichem basischem Salz. Kupfervitriol wird zum Theil zu metallischem Kupfer reducirt, und gleichzeitig tritt viel Gas auf. Schwefelsaure Thonerde, sowie Kali- und Ammoniakalaun ätherificiren den Weingeist sehr vollständig bei 200° unter Ausscheidung von etwas basisch schwefelsaurer Thonerde. Schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenalaun werden zersetzt, und es entsteht neben Aether viel Gas. Chromalaun ätherificirt bei 240° vollständig ohne Gasbildung und ohne erheblich zersetzt zu werden. Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385).

Theorie der Aetherbildung durch Vitriolöl. — Graham (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 24) hält die Bildung von Weinschwefelsäure zur Aetherbildung nicht für nothwendig, sogar für hinderlich, da beim Erhitzen von Vitriolöl mit seinem halben bis zweifachen Volum Weingeist (also bei Anwendung günstiger Mengenverhältnisse) viel weniger Aether gebildet werde, als bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Weingeist. Die Schwefelsäure übe vielmehr eine *polymerisirende* Wirkung auf den Weingeist aus, indem sie das Atomgewicht des darin enthaltenen Kohlenwasserstoffs verdoppele, ähnlich wie dies bei der Behandlung von Terpentinöl mit Schwefelsäure der Fall sei, wobei jenes in Tereben und Colophen verwandelt werde.

Zum Beweise dafür, dass bei der Aetherbildung erst Weinschwefelsäure entstehe und diese durch weitere Einwirkung auf Weingeist unter Freiwerden von Schwefelsäure Aether erzeuge, führt Williamson (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 829) an, dass beim Erhitzen von Amylschwefelsäure mit neu zufliessendem Weingeist anfangs Vinamyläther, zuletzt aber reiner Vinäther übergehe, während der Rückstand nur Weinschwefelsäure enthalte. Auch werde beim Destilliren von Schwefelsäure mit einer Mischung gleicher Atome Weingeist und Mylalkohol Vinamyläther neben Vinäther und Amyläther erhalten, und ganz entsprechend verhalte sich eine Mischung von Schwefelsäure, Holzgeist und Mylalkohol beim Destilliren. — Chancel (*Compt. rend.* 31, 521) macht für die nämliche Ansicht geltend, dass wasserfreies weinschwefelsaures Kali beim Destilliren mit Aethyloxyd-Kali Vinäther, mit Methyloxyd-Kali Formevinäther liefere.

Nach Robiquet (*N. J. Pharm.* 26, 161) wird bei dem Vorgang der Aetherbildung erst Carbylsulfat ($C^4H^4, 4SO^3$) gebildet, welches bei weiterem Erhitzen mit Weingeist unter Freiwerden von Schwefelsäure Aether erzeuge. $4(SO^3, HO) + C^4H^6O^2 = C^4H^4, 4SO^3 + 6HO$. — $C^4H^4, 4SO^3 + C^4H^6O^2 + 6HO = (C^4H^4)^2, 2HO + 4(SO^3, HO) + 2HO$.

Man sehe auch Mohr (*N. Br. Arch.* 58, 150 und 259) und Blondeau (*N. J. Pharm.* 28, 5, 99 und 29, 249).

Zu 16. Eine Lösung von *Arsensäure* in 80procentigem Weingeist liefert, auch wenn sie mehrere Stunden auf 60—70° erwärmt und in gelinder Wärme zum Syrup verdunstet ist, beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt lediglich arsensauren Baryt. Ein ähnliches Resultat wird bei Anwendung von absolutem Weingeist, oder wenn man die Arsensäure im Weingeistdampf zerfliessen lässt, erhalten. Schiff (*Ann. Pharm.* 111, 370).

Zu 26. Sättigt man absoluten Weingeist bei 0—4° mit *Fluorsiliciumgas*, so entsteht unter beträchtlicher Volumvergrösserung eine stark saure Flüssigkeit, welche Kieselfluorwasserstoffsäure (wahrscheinlich in Form von saurem Kieselfluorvinester) und Drittel-Kieselvinester enthält. Nur bei einem 8 oder mehr Procent betragenden Wassergehalt des Weingeists wird Kieselgallerte abgeschieden. Knop (*Chem. Centr.* 1858, 388, 404).

Zu 29. Beim Destilliren von Weingeist mit überschüssiger *Salzsäure* unter gewöhnlichem Luftdruck, oder bei nicht sehr lange dauerndem Erhitzen

im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht nur Chlorvinafer und Wasser. Wird aber ein Gemisch von wässriger Salzsäure mit stark überschüssigem Weingeist 7—8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 240° erhitzt, so erhält man nach dem Erkalten 2 Flüssigkeitsschichten, von denen die obere aus Vinäther und Chlorvinafer, die untere vorzugsweise aus Wasser und Salzsäure besteht. Die Menge des sich bildenden Vinäthers steht zu der Menge des angewandten Weingeists im graden, zu der der Salzsäure im umgekehrten Verhältniss. $C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + 2\,HO$. — $C^4H^5Cl + C^4H^6O^2 = 2\,C^4H^5O + HCl$. Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385).

Zu 30. Bei Einwirkung von *Dreifachchlorphosphor* auf Weingeist entsteht Phosphorigvinester. Railton und Williamson (*Lond. R. Soc. Proc.* 7, 13). — *Phosphoroxychlorid* gibt mit wasserfreiem Weingeist Phosphorvinester und Salzsäure. $3\,C^4H^6O^2 + PO^2Cl^3 = (C^4H^5O)^3, PO^5 + 3\,HCl$. Bei Anwendung von wässrigem Weingeist entsteht Weinphosphorsäure. Schiff (*Ann. Pharm.* 101, 306). — Bei Behandlung von Weingeist mit Phosphorsulfochlorid (PS^2Cl^3) entsteht Weinschwefelphorphorsäure ($C^4H^5O, 2\,HO, PO^3S^2$). Cloëz (*Compt. rend.* 24, 388).

Zu 31. Bei möglichst gemässigter Einwirkung von *Einfachchlorschwefel* auf Weingeist entstehen ausser Salzsäure, schwefliger Säure und Chlorvinafer auch chlorschweflige Säure ($S^2O^2Cl^2$) und Halbchlorschwefel. — *Halbchlorschwefel* wirkt etwas weniger heftig ein unter Bildung von Salzsäure, schwefliger Säure, Chlorvinafer, chlorschwefliger Säure, Schwefligvinester, Mercaptan und vielleicht auch äthylschwefliger Säure. Carius (*Ann. Pharm.* 106, 291).

Zu 32. Bei Einwirkung von *chlorschwefliger Säure* (Chlorthionyl $= S^2O^2Cl^2$) auf wasserfreien Weingeist wird Schwefelvinester unter Entwicklung von Salzsäure gebildet. Carius (*Ann. Pharm.* 111, 93).

Zu 37. Beim Erhitzen von Weingeist mit *Einfach-Chlorquecksilber* im geschlossenen Rohr auf 240° entsteht unter starker Gasbildung und Schwärzung etwas Vinäther. Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385). — Versetzt man eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber in 40grädigem Weingeist bei etwa 50° mit überschüssigem weingeistigem Kali, so entsteht ein gelber, amorpher, in Wasser und Weingeist unlöslicher Niederschlag, welcher C, H, O und Hg hält. Derselbe schwärzt sich im Sonnenlicht, wird beim Erhitzen über 200° orangefarbig und detonirt dann ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Er löst sich in Salzsäure unter Bildung eines flüchtigen Körpers von stechendem Geruch, in Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure unter Bildung krystallisirbarer Substanzen. Beim Kochen mit Salmiaklösung entweicht Ammoniak, und es entsteht eine krystallisirbare Verbindung. Sobrero und Selmi (*Compt. rend.* 33, 67). Werther (*J. pr. Chem.* 55, 253), Brückner (*J. pr. Chem.* 55, 254) und Gerhardt (*Ann. Pharm.* 80, 111) gelang die Darstellung dieses Körpers nicht.

Zu 39. Bei längerer Einwirkung von *Zweifach-Chlorplatin* auf Weingeist entsteht Oxalsäure. Schlossberger (*Ann. Pharm.* 110, 247).

Zu 41. Krystallisirtes *Einfach-Chloreisen* ätherificirt bei 240° im geschlossenen Rohr den Weingeist vollständig. Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385).

Zu 43. Krystallisirtes *Einfach-Chlorzinn* verwandelt bei 240° den Weingeist vollständig in Aether, wobei es theilweise zersetzt wird. — *Einfach-Chlormangan, Chlorkadmium, Einfach-Chlor -Kobalt* und *-Nickel* verhalten sich ähnlich, bleiben aber mit Ausnahme des Nickelsalzes, welches zum Theil zu grünlichgelbem basischem Salze wird, unverändert. *Halb-Chlorkupfer* gibt bei 240° mit Weingeist nur wenig Aether. Reynoso.

Zu 44. Beim Erhitzen von Weingeist mit *Salmiak* im zugeschmolzenen Rohr auf 260° entsteht neben Aethylbasen auch Vinäther. Berthelot (*Compt. rend.* 34, 801). — *Chlorcalcium* liefert mit Weingeist, ohne selbst verändert zu werden, bei 300° Aether, bei 360° Aether und Vinegas. *Chlorstrontium*

wirkt ähnlich. — Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorbaryum wirken bei 360° nicht auf Weingeist. Berthelot (*Compt. rend.* 34, 799).

Zu 45. *Hydriod-* und *Hydrobromsäure* verhalten sich beim Erhitzen mit Weingeist wie Salzsäure (siehe oben). Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385). *Einfach-Jodquecksilber* verwandelt, ohne selbst verändert zu werden, bei 240° den Weingeist in Aether. Reynoso (*Compt. rend.* 39, 696).

Zu 46. Bei mehrjährigem Stehen einer weingeistigen Lösung von *Aetzbaryt* in schlecht verschlossenen Gefässen hatte sich eine beträchtliche Menge Oxalsäure, ferner Aldehydharz und eine flüchtige Säure, wahrscheinlich Acrylsäure gebildet. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 460).

Zu 47. Eine dem Aethyloxyd-Kali (Kaliumalkoholat) entsprechende Verbindung lässt sich mittelst *Thallium* darstellen. Sie entsteht schon beim Erhitzen von absolutem Weingeist mit Thalliumoxyd, TlO, wird aber zweckmässiger erhalten, indem man feine Thalliumblättchen auf einem Drathnetz über einem weiten, einen grossen Ueberschuss von absolutem Weingeist enthaltendem Gefässe ausgebreitet unter die Glasglocke der Luftpumpe bringt, die Luft entfernt und dafür trocknes Sauerstoffgas einströmen lässt. Bei einer Temperatur von 20—25° verwandelt sich das Thallium rasch in ein schweres Oel, welches im Weingeist untersinkt. — Das *Aethyloxyd-Thalliumoxyd,* $C^4H^5TlO^2 = C^4H^5O, TlO$, ist eine farblose Flüssigkeit von 3,55 spec. Gew. und stärkerem Lichtbrechungsvermögen als Schwefelkohlenstoff. Es wird bei — 3° fest. Beim Destilliren zerfällt es unter Bildung von Wasserstoff, Weingeist, essigsaurem Thalliumoxyd und metallischem Thallium. Es brennt angezündet mit grüner, leuchtender Flamme und lässt dabei einen Rückstand von schwarzem Thalliumoxyd und Thalliummetall. Wasser zersetzt es unter Ausscheidung von Thalliumoxydhydrat und Bildung von Weingeist. Die Säuren verhalten sich ähnlich, nur Kohlensäure scheint damit eine bestimmte feste Verbindung zu bilden. Weingeist und wasserfreier Aether lösen es ohne Zersetzung. Die Lösung in Chloroform dagegen setzt allmälig Einfach-Chlorthallium ab, und es erzeugt sich Ameisensäure und eine braunfärbende, gegen das Licht äusserst empfindliche Substanz. M. Lamy (*Compt. rend.* 55, 836 und 59, 780).

48. Bei Einwirkung von *Fünffach-Schwefelphosphor* auf Weingeist werden Mercaptan und Phosphorsäure gebildet. $5\,C^4H^6O^2 + 2\,PS^5 = 5\,C^4H^6S^2 + 2\,PO^5$. Kekulé (*Ann. Pharm.* 90, 309). — Es entsteht dabei nur sehr wenig Mercaptan, sondern es werden unter Entwicklung von Hydrothion Biäthylschwefelsäure und Schwefelphosphorvinester gebildet. $5\,C^4H^6O^2 + 2\,PS^5 = 2\,C^4H^5O, HO, PS^2O^3 + 3\,C^4H^5O, PS^4O + 4\,HS$. Erst bei stärkerem Erhitzen der entstandenen Flüssigkeit destillirt unter Zersetzung eine gelbliche Flüssigkeit über, welche neben wenig Mercaptan vorzugsweise Schwefelvinafer und Zweifach-Schwefeläthyl enthält, während Phosphorsäure und Schwefel im Rückstande bleiben. Carius (*Ann. Pharm.* 112, 190).

49. Beim Eintragen von gepulvertem *Kaliumamid* in wasserfreien Weingeist entwickelt sich Ammoniak unter Bildung von Aethyloxyd-Kali. Baumert und Landolt (*Ann. Pharm.* 111, 1).

50. Erwärmt man eine Lösung von *Quecksilberoxyd* in überschüssiger *Salpetersäure* mit 36grädigem Weingeist auf 100°, so scheidet sich eine weisse, krystallinische Verbindung aus. Sobrero und Selmi (*Compt. rend.* 33. 67). Sie bildet mikroskopische sechsspitzige Sterne oder sechsseitige Tafeln, welche 2,7—2,9 Proc. C, 0,3—0,4 Proc. H, 3,3 Proc. N und 78,4 Proc. Hg halten ($C^4Hg^5O, NO^5 + HgO, NO^5 + 2\,Aq = 3{,}1$ Proc. C, 0,3 Proc. H, 3,6 Proc. N und 78,3 Proc. Hg). Sie zersetzt sich beim Erhitzen mit Explosion und wird von Salzsäure unter Entwicklung einer stechend riechenden Substanz gelöst. Wässriges Kali färbt grau und beim Kochen schwarz,

ohne vollständig zu zersetzen. Ammoniak verhält sich ähnlich. Wasser und Weingeist lösen leicht. GERHARDT (*Ann. Pharm.* 80, 111).

51. Bei Behandlung von Weingeist mit *Chlorcyan* entsteht Urethan neben Salmiak, Chlorvinafer und Kohlenvinester. WURTZ (*Compt. rend.* 32, 595).

52. Bei achtstündigem Erhitzen von *Bromvinafer* mit Weingeist auf 200° werden Vinäther und Hydrobromsäure gebildet. Schon kleine Mengen des ersteren genügen, um beträchtliche Mengen Weingeist in Aether zu verwandeln. $C^4H^5Br + C^4H^6O^2 = 2\,C^4H^5O + HBr$. — $HBr + C^4H^6O^2 = C^4H^5Br + 2\,HO$. — *Jodvinafer* verhält sich ähnlich, aber die Bildung des Aethers geht langsamer von Statten. REYNOSO (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385).

53. *Salzsaures Morphin* und *salzsaures Cinchonin* bewirken beim Erhitzen mit Weingeist auf 200° unter Schwärzung die Bildung einer geringen Menge Aether. REYNOSO (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385).

Verbindungen.

Sauerstoff. 100 Maass wasserfreier Weingeist absorbiren bei 0—25° 28,397 Maass Sauerstoffgas. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 134).

Wasserstoff. Es absorbirt 1 Maas absoluter Weingeist nach CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 131):

bei 0°	0,06925	Maass	H,	bei 15°	0,06725	Maass	H,
„ 5°	0,06853	„	„	„ 20°	0,06668	„	„
„ 10°	0,06786	„	„	„ 25°	0,06616	„	„

Tabellen über den Gehalt des wässrigen Weingeists an absolutem Weingeist.

Das spec. Gew. S von wässrigem Weingeist, welcher in 100 Vol. Vol. absoluten Weingeist enthält ist für 15° C. nach GAY-LUSSAC und COLLARDEAU (*Compt. rend.* 53, 925):

V	S	V	S	V	S	V	S
0	10000	25	9711	50	9348	75	8779
1	9985	26	9700	51	9329	76	8753
2	9970	27	9690	52	9309	77	8726
3	9956	28	9679	53	9289	78	8699
4	9942	29	9668	54	9269	79	8672
5	9929	30	9657	55	9248	80	8645
6	9916	31	9645	56	9227	81	8617
7	9903	32	9633	57	9206	82	8589
8	9891	33	9621	58	9185	83	8560
9	9878	34	9608	59	9163	84	8531
10	9867	35	9594	60	9141	85	8502
11	9855	36	9581	61	9119	86	8472
12	9844	37	9567	62	9096	87	8442
13	9833	38	9553	63	9073	88	8411
14	9822	39	9538	64	9050	89	8379
15	9812	40	9523	65	9027	90	8346
16	9802	41	9507	66	9004	91	8312
17	9792	42	9491	67	8980	92	8278
18	9782	43	9474	68	8956	93	8242
19	9773	44	9457	69	8932	94	8206
20	9763	45	9440	70	8907	95	8168
21	9753	46	9422	71	8882	96	8128
22	9742	47	9404	72	8857	97	8086
23	9732	48	9386	73	8831	98	8042
24	9721	49	9367	74	8805	99	8096
25	9711	50	9348	75	8779	100	7947

Es ist das spec. Gew. des wässrigen Weingeists, wenn er in 100 Theilen enthält:

an Weingeist	dem Maass nach bei 15° nach BAUMHAUER (*Ann. Pharm.* 117, 391)	dem Gewicht nach bei 15°,6 nach FOWNES (*Pharm. J. Trans.* 7, 375)
100 Th.	0,7948	0,7938
95 „	0,8096	0,8089
90 „	0,8232	0,8228
85 „	0,8364	0,8357
80 „	0,8491	0,8483
75 „	0,8610	0,8603
70 „	0,8728	0,8721
65 „	0,8846	0,8840
60 „	0,8962	0,8956
55 „	0,9076	0,9069
50 „	0,9187	0,9184
45 „	0,9296	0,9292
40 „	0,9395	0,9396
35 „	0,9490	0,9490
30 „	0,9577	0,9578
25 „	0,9650	0,9652
20 „	0,9715	0,9716
15 „	0,9775	0,9778
10 „	0,9839	0,9841
5 „	0,9912	0,9914

Kohlenstoff. 1 Maass absoluter Weingeist absorbirt von 0—25° 0,20443 Maass *Kohlenoxydgas.* CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 135).

Es absorbirt nach CARIUS 1 Maass absoluter Weingeist von *Kohlensäure*

bei 0°	4,3295	Maass,	bei 15°	3,1993	Maass,
„ 5°	3,8908	„	„ 20°	2,9465	„
„ 10°	3,5140	„	„ 25°	2,7558	„

Schwefel. 1 Maass absoluter Weingeist absorbirt nach CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 151) von *schwefliger Säure*

bei 0°	327,80	Maass,	bei 13°	160,65	Maass,
„ 1°	311,26	„	„ 14°	152,08	„
„ 2°	295,34	„	„ 15°	144,13	„
„ 3°	280,03	„	„ 16°	136,79	„
„ 4°	265,33	„	„ 17°	130,06	„
„ 5°	251,24	„	„ 18°	123,95	„
„ 6°	237,77	„	„ 19°	118,45	„
„ 7°	224,92	„	„ 20°	113,56	„
„ 8°	212,67	„	„ 21°	109,29	„
„ 9°	201,04	„	„ 22°	105,63	„
„ 10°	190,02	„	„ 23°	102,58	„
„ 11°	179,62	„	„ 24°	100,15	„
„ 12°	169,82	„	„ 25°	98,33	„

Es absorbirt nach CARIUS 1 Maass absoluter Weingeist von *Hydrothiongas*

bei 0°	17,891	Maass,	bei 15°	9,539	Maass,
„ 5°	14,776	„	„ 20°	7,415	„
„ 10°	11,992	„	„ 25°	5,623	„

Chlor. Weingeist von 0,836 spec. Gew. löst bei 17,5° und bei 0,758 Meter Luftdruck sein 327faches Volum oder sein 0,584faches Gewicht *Salzsäuregas.* Er vermehrt dabei sein Volum um das 0,324fache. PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 135).

Stickstoff. Es absorbirt 1 Maass absoluter Weingeist nach CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 136)

	Stickstoff:	Stickoxydul:	Stickoxyd:
bei 0°	0,12634 Maass,	4,1780 Maass,	0,31606 Maass,
„ 5°	0,12467 „	3,8442 „	0,29985 „
„ 10°	0,12276 „	3,5408 „	0,28609 „
„ 15°	0,12142 „	3,2678 „	0,27478 „
„ 20°	0,12038 „	3,0253 „	0,26592 „
„ 25°	0,11964 „	2,8133 „	0,25951 „

Baryum. Lässt man entwässerten *Aetzbaryt* in käuflichem sogen. absolutem Weingeist zerfallen und versetzt die nach 1—2 Tagen bei Abschluss der atmosphärischen Feuchtigkeit abfiltrirte nur etwa 1/1000 Baryt enthaltende Flüssigkeit auf's Neue mit entwässertem Baryt, so scheidet die nach 8—10 Stunden abgegossene gelbliche Lösung beim Kochen einen körnigen Niederschlag aus, der sich beim Erkalten wieder löst und nach dem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung BaO, $C^4H^6O^2$ zu haben scheint. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 180).

Calcium. Eine gesättigte Lösung von *Chlorcalcium* in heissem Weingeist von 0,795 spec. Gew. (bei 20°) krystallisirt beim Erkalten nicht, aber erstarrt, zum Syrup eingedunstet, zu einer weissen, weichen und zerfliesslichen Masse, welche nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier 60,6 Proc. CaCl hält. Wird die Lösung über Schwefelsäure verdunstet und dann in Eis erkältet, so scheidet sich eine krystallinische talgartige Masse mit 60,4 Proc. CaCl aus (Rechn. für 3CaCl, $2\,C^4H^6O^2 + 2$ Aq. : 60,21 Proc. CaCl). — Löst man Chlorcalcium in heissem Weingeist von 0,790 spec. Gew. (bei 23°), filtrirt heiss und kühlt in Eis, so wird eine weiche, weisse, krystallinische Verbindung erhalten, welche nach dem Auspressen die Zusammensetzung CaCl, $2\,C^4H^6O^2$ besitzt. CHODNEW (*Petersb. Akad. Bull.* 8, 137).

Magnium. Löst man entwässerte *salpetersaure Bittererde* in Weingeist von 0,795 spec. Gew. (bei 20°), erhitzt zum Kochen, filtrirt heiss und lässt im wohlverschlossenen Gefäss erkalten, so scheidet sich eine weisse, margarinähnliche Masse aus, welche in der Wärme schmilzt und nach dem Auspressen die Zusammensetzung $MgO,NO^5 + 3\,C^4H^6O^2$ hat. — Beim Verdunsten einer weingeistigen Lösung von salpetersaurer Bittererde an der Luft wird stets Wasser angezogen und es krystallisirt zuletzt $MgO,NO^5 + 6$ Aq. CHODNEW (*Petersb. Akad. Bull.* 8, 137).

Arsen. Beim Vermischen von *Chlorarsen* mit absolutem Weingeist steigt die Temperatur auf 70°. Wird destillirt, so geht bei 148° eine Verbindung beider über, die auch erhalten wird, wenn man in eine weingeistige Lösung von arseniger Säure Salzsäuregas einleitet,

destillirt und das bei der angegebenen Temperatur Uebergehende gesondert auffängt. — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Zerfällt bei wiederholtem Destilliren unter Bildung von Chlorvinafer. Wird durch Wasser in Salzsäure, arsenige Säure und Weingeist zerlegt. Hält 9,5—9,6 Proc. C, 2,1—2,7 H, 47,6—47,7 Cl und 34,5 As ($AsCl^3$, $C^4H^6O^2$ = 10,9 Proc. C, 2,3 H, 48,7 Cl und 34,3 As). V. de Luynes (*Compt. rend.* 50, 831).

Zinn. Mischt man 11,5 Th. absoluten Weingeist und 32,4 Th. *Zweifach-Chlorzinn* nach vorherigem stärkerm Erkälten in einem mit einer Kältemischung umgebenen Gefässe, so schlägt sich ein weisses Pulver nieder, dessen absolut weingeistige Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle von der Zusammensetzung $SnCl^2,C^4H^6O^2$ liefert. Robiquet (*N. J. Pharm.* 26, 121).

			Robiquet
4 C	24	13,67	13,58
6 H	6	3,42	3,42
2 O	16	9,10	—
2 Cl	70,90	40,35	40,32
Sn	58,82	33,46	33,22
$SnCl^2,C^4H^6O^2$	175,72	100,00	

Aether. Ein Gemisch von Vinäther (von 0,729 spec. Gew.) und Weingeist (von 0,809 spec. Gew.), welches in 100 Th. enthält:

Weingeist	hat das spec. Gew.	Weingeist	hat das spec. Gew.
5 Th.	0,734	30 Th.	0,756
10 „	0,738	35 „	0,760
15 „	0,742	40 „	0,765
20 „	0,747	45 „	0,768
25 „	0,752	50 „	0,772

Schiff (*Ann. Pharm.* 111, 375).

Aldehyd. C^4H^4,O^2. (IV. 611.)

Bildung. 6. Beim Destilliren von Caseïn, Albumin, Fibrin, Leim mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Guckelberger (*Ann. Pharm.* 64, 39). Auch Pflanzenfibrin liefert bei gleicher Behandlung Aldehyd. Keller (*Ann. Pharm.* 72, 24). — 7. Bei der trocknen Destillation des Zuckers. Völckel (*Ann. Pharm.* 87, 303). — 8. Bei der trocknen Destillation von Milchsäure und milchsaurem Kupferoxyd. Engelhardt (*Ann. Pharm.* 70, 241). — 9. Beim Destilliren von milchsaurem Eisenoxydul mit Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure. Städeler (*Ann. Pharm.* 69, 333). — Beim Destilliren der milchsauren Salze mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Liebig (*Liebig-Kopp* 1849, 312, Anmerk.). — 10. Beim Erwärmen von Weinschwefelsäure oder ihren Salzen mit Braunstein oder zweifach-chromsaurem Kali. Jacquemin und Lies-Bodard (*Instit.* 1857, 407). — 11. Wird milchsaures Kali in gesättigter wässriger Lösung mit dem durch 4 Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom behandelt, so entstehen Aldehyd und Kohlensäure. Kolbe (*Ann. Pharm.* 113, 244). — 12. Bei mehrstündlichem Erhitzen von Zweifach-Bromvine oder Bi-

bromvinafer mit Wasser oder besser mit Weingeist im geschlossenen Rohr auf 150—170°. Bei Anwendung von Weingeist entstehen gleichzeitig Bromvinafer und Vinäther und bei grossem Ueberschuss des Weingeists auch Acetal. CARIUS (*Ann. Pharm.* 131, 173).

Darstellung. 7. Zu 15 Th. zweifach-chromsaurem Kali in erbsengrossen Stücken, welches sich in einer geräumigen Retorte befindet, deren tubulirte Vorlage mit einem aufwärts gerichteten, mit Wasser von 50—60° umgebenen Schlangenrohr und weiter mit 2 zur Aufnahme des Aldehyds bestimmten Cylindern, von denen der letzte Aether enthält, in Verbindung steht, lässt man eine durch Eis und Kochsalz erkältete Mischung von 10 Th. Weingeist und 20 Th. mit seinem dreifachen Volum Wasser verdünntem Vitriolöl mit der Vorsicht fliessen, dass eine zu starke Erhitzung vermieden wird. Das bald von selbst beginnende Sieden wird später durch Erwärmen so lange unterhalten, als an dem geöffneten Tubulus der Retorte noch der Geruch des Aldehyds bemerkbar ist. Sobald sich in der Vorlage Flüssigkeit gesammelt hat, erwärmt man dieselbe mittelst einer Spiritusflamme, um das Aldehyd in das Schlangenrohr zu treiben, aus welchem Wasser, Weingeist, Acetal und der grösste Theil des gebildeten Essigvinesters in die Vorlage zurückfliessen, während das Aldehyd sich theils im ersten Cylinder verdichtet, theils im zweiten vom Aether aufgenommen wird. Nach beendigter Destillation wird der Inhalt der beiden Cylinder vermischt und unter Abkühlung mit Ammoniakgas gesättigt. Das ausgeschiedene, nach 12stündigem Stehen zu sammelnde Aldehyd-Ammoniak beträgt $^2/_5$ vom Gewicht des angewandten Weingeists. STÄDELER (*J. pr. Chem.* 76, 54).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,80092 bei 0°, KOPP (*Pogg.* 71, 1 und 223), 0,8055 bei 0°, PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 118). Siedepunkt 20,8° bei 0,760 Met. Luftdruck, KOPP, 22° bei 0,7582 Met., PIERRE.

GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 37, 285) betrachtet das Aldehyd als Acetylwasserstoff = $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$, KOLBE (*Ann. Pharm.* 101, 257) legt ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}C^2O^2$ bei und LIEBEN (*Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 114) glaubt, dass es als $\left.\begin{matrix}(C^4H^3)'''\\H\\O^2\end{matrix}\right\}$ zu betrachten sei.

Zersetzungen. Zu 1. *Erhitzt* man reines Aldehyd 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so findet völlige Zersetzung Statt, und es entsteht neben Wasser, einer kleinen Menge Weingeist und einer Säure (Essigsäure?) ein harziges Product, dessen Zusammensetzung die eines Gemenges von polymeren Kohlenwasserstoffen von der Formel $C^{2n}H^n$ ist. BERTHELOT (*Compt. rend.* 56, 703). — Bei 90stündigem Erhitzen von Aldehyd auf 100° erleidet dasselbe keine Veränderung, auch nicht auf Zusatz der 2—3fachen Menge Wasser. LIEBEN (*Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 114). — Beim Durchleiten von Aldehyddampf durch ein rothglühendes Rohr wird Acetylen gebildet. BERTHELOT (*Compt. rend.* 50, 805).

Zu 4. Bei Einwirkung von *Chlor* auf Aldehyd entsteht kein Chloral, sondern Chloracetyl und ein bei 120° siedender Körper, $C^8H^7ClO^4$. WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 49, 58).

Zu 5 u. 6. Wird Aldehyd unter 0° mit einer Spur *Schwefelsäure* oder *Salpetersäure* in Berührung gebracht, so scheiden sich bald feine Nadeln aus, welche wahrscheinlich Metaldehyd sind, und die überstehende Flüssigkeit sondert beim Schütteln mit Wasser Elaldehyd ab. WEIDENBUSCH (*Ann. Pharm.* 66, 152). — Aldehyd, welches mit *schwefliger Säure* gesättigt ist, verwandelt sich in 8 Tagen in einem verschlossenen Gefässe fast vollständig in Elaldehyd. GEUTHER und CARTMELL (*Ann. Pharm.* 112, 1).

Zu 7. Bei Behandlung von Aldehyd mit *Silberoxyd* entsteht nicht Aldehydsäure, sondern Essigsäure. HEINTZ und WISLICENUS (*Pogg.* 108, 101).

Zu 8. Bei Einwirkung von *Kali* auf Aldehyd entstehen ausser Aldehydharz noch Ameisensäure, Essigsäure und ein stechend riechendes Oel. Dieses verwandelt sich an der Luft rasch, schneller noch beim Behandeln mit Salpetersäure in ein goldgelbes, zimmetartig riechendes, dickflüssiges, in Weingeist und Aether, sowie auch etwas in Wasser lösliches Harz und kann daher vom Aldehydharz nicht getrennt werden. — Das *Aldehydharz* ist ein feurig orangegelbes, durch Trocknen bei 100° blasser werdendes Pulver. Es hält, möglichst gereinigt, 76,4 Proc. C und 8,0 H. Es löst sich in Weingeist, Vinäther und auch etwas in Wasser, kaum in Alkalien, theilweise in Vitriolöl. Wird seine weingeistige Lösung mit Chlor behandelt, so scheidet nachher Wasser ein schneeweisses, chlorhaltiges Pulver aus. WEIDENBUSCH (*Ann. Pharm.* 66, 152). — Das Aldehydharz bildet sich besonders leicht, wenn man Kalilauge und Platinmohr in eine mit Weingeistdämpfen geschwängerte Luft bringt. Es löst sich nur theilweise in Weingeist. Der lösliche Theil ist $C^{36}H^{30}O^{20}$, der unlösliche $C^{32}H^{24}O^{10}$. F. GÖTZ (*N. Repert.* 12, 145).

Zu 10. Befindet sich Aldehyd in verdünnter wässriger Lösung mit Natriumamalgam in Berührung, so verwandelt sich ein Theil desselben in Aldehydharz, ein anderer durch Wasserstoffaufnahme in Weingeist. Bei Behandlung mit Zink oder Eisen und verdünnter Schwefelsäure entsteht dagegen kein Weingeist. WURTZ (*Compt. rend.* 54, 915). (Vergl. unten „21".)

13. Aus *kalischer Kupferoxydlösung* scheidet das Aldehyd Kupferoxydul ab. MAGNES-LAHENS (*N. J. Pharm.* 27, 37).

14. Bei anhaltendem Einleiten von *Hydrothion* in ein Gemisch von Aldehyd und Wasser sondert sich ein dickflüssiges, wasserhelles, höchst intensiv knoblauchartig riechendes Oel von 1,134 spec. Gew. ab. Hält im Mittel 36,25 Proc. C, 6,68 H und 56,58 S (Rechn. für $C^{12}H^{13}S^7 = 3C^4H^4S^2 + HS$: 36,54 C, 6,59 H und 56,35 S). Löst sich leicht in Weingeist und Vinäther, etwas in Wasser. Bildet mit Chlorcalcium unter Entwicklung von Aldehyd Schwefelcalcium, mit Ammoniakgas Thialdin. Beginnt bei 180° zu sieden und hinterlässt unter Bräunung und fortwährender Erhöhung des Siedepunktes zuletzt einen braunen Krystallkuchen von unreinem Schwefelaldehyd. Zu letzterem erstarrt es auch beim Versetzen mit einigen Tropfen Vitriolöl oder bei Einwirkung von wenig Chlorgas unter Entwicklung von Hydrothion. WEIDENBUSCH (*Ann. Pharm.* 66, 152).

15. Sättigt man erkältetes Aldehyd mit trocknem *Salzsäuregas*, so entstehen zwei farblose Schichten, von denen die untere wässrige Salzsäuregas, die obere Aethylidenoxychlorür, $(C^4H^4)^2Cl^2O^2$, ist. LIEBEN (*Ann. Pharm.* 106, 336).

16. Bei Behandlung von Aldehyd mit *Fünffach-Chlorphosphor* wird Chloräthyliden, $C^4H^4Cl^2$, erhalten. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 105, 321). WURTZ (*Compt. rend.* 47, 418). — Das Product ist identisch mit Bichlorvinafer (gechlortem Chloräthyl). BEILSTEIN (*Ann. Pharm.* 113, 110).

17. Wird Aldehyd in wässrig-ammoniakalischer Lösung mit *Zink* auf 30—40° erwärmt, so bildet sich Weingeist. LORIN (*Compt. rend.* 56, 845).

18. Bei Behandlung von dampfförmigem Aldehyd mit *Chlorkohlenoxyd* entsteht neben Salzsäure und Kohlensäure krystallisirtes Chloraceten, C^4H^3Cl, isomer mit Chlorvine. $C^4H^4O^2 + 2\,COCl = C^4H^3Cl + HCl + 2\,CO^2$. HARNITZ-HARNITZKY (*Compt. rend.* 48, 649).

19. Bei 24stündigem Erhitzen von 10 Th. Aldehyd mit 9 Th. *ameisensaurem Kali* oder mit *essigsaurem Natron* oder *weinsaurem Kali-Natron* in concentrirter wässriger Lösung im zugeschmolzenen Rohr bildet sich, ohne dass diese Salze dabei verändert werden, als Hauptproduct eine aufschwimmende, wasserhelle, bei 200° nicht ohne theilweise Zersetzung destillirbare, durchdringend riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C^8H^6O^2$. $2\,C^4H^4O^2 = C^8H^3O^2 + 2\,HO$. Diese verwandelt sich an der Luft in eine dicke, fadenziehende Masse und beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr über 200° unter Wasseraustritt in eine feste, schwarzbraune Masse. Sie brennt mit leuchtender, russender Flamme. Von Kali wird sie etwas verharzt, gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel und wird von Salpetersäure heftig angegriffen unter Bildung einer rothen, dicklichen Masse. LIEBEN (*Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 117).

Da beim Erhitzen von Aldehyd mit Wasser, dem eine sehr geringe Menge Kali zugesetzt ist, ein ähnliches, wenn auch etwas abweichendes Product erhalten wird, so glaubt LIEBEN, dass die genannten Salze nur vermöge ihrer schwach alkalischen Eigenschaft die Zersetzung des Aldehyds bewirkten. — Die entstehende Verbindung ist vielleicht Vinyläther, $(C^4H^3)^2O^2$.

20. Bei 18tägigem Aufbewahren von mit *Cyangas* gesättigtem Aldehyd in einer zugeschmolzenen Röhre, oder beim Erhitzen von Aldehyd mit *Jodvinafer* auf 100° verwandelt sich dasselbe ganz oder zum grössten Theile in Elaldehyd. LIEBEN (*Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 114). — 20. Leitet man Cyangas in rohes Aldehyd, so entsteht ein weisser, pulvriger Niederschlag von der Zusammensetzung $C^{12}N^4H^{10}O^8$. Hält 36,3 Proc. C, 26,4 N und 5,1 H (Rechn. 35,7 C, 27,7 N und 5,0 H). BERTHELOT und PÉAN DE ST. GILLES (*Compt. rend.* 56, 117).

21. Aldehyd löst *Cyanamid* und verwandelt sich damit innerhalb 24 Stunden in ein festes Harz von der Zusammensetzung $C^{18}N^6H^{14}O^2$. $3\,C^4H^4O^2 + 3\,C^2N^2H^2 = C^{18}N^6H^{14}O^2 + 4\,HO$. Dieses löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und wird daraus durch Vinäther in weissen, amorphen Flocken, durch Chloroform, Anilin und Benzol in unkrystallinischen Blättchen gefällt. Es verwandelt sich beim Erhitzen zuerst in eine braune Substanz; später verflüchtigt sich ein Oel, und es tritt der Geruch nach einer organischen Base auf. KNOP (*Ann. Pharm.* 131, 253).

Verbindungen.

Aldehyd-Ammoniak. $NH^3, C^4H^4O^2$. — Ueber Krystallform vergl. RAMMELSBERG (*Pogg.* 90, 39 und 96, 625) und HEUSSER (*Pogg.* 99, 171).

Bei längerem *Erwärmen* in einem mit aufrecht stehendem Condensationsrohr verbundenen Kolben auf 100° erhält man unter Entweichen von Ammoniak einen syrupdicken Rückstand, welcher im Wesentlichen Quadrivinylammoniumoxydhydrat ist. HEINTZ und WISLICENUS (*Pogg.* 105, 577). Vergl. BABO (*J. pr. Chem.* 72, 88). — Beim *Destilliren* der unter dem Einfluss von Luft und Licht entstehenden braunen Flüssigkeit geht viel Ammoniak und eine geringe Menge einer flüchtigen, eigenthümlich riechenden Substanz über, und im Rückstande ist ameisensaurer Baryt. WÖHLER und ADERHOLDT (*Ann. Pharm.* 86, 375). — Bei Einwirkung von *Hydrothion* auf wässriges Aldehyd-Ammoniak entsteht Thialdin. LIEBIG und WÖHLER (*Ann. Pharm.* 61, 1; vergl. V. 47). — Beim Behandeln von weingeistigem Aldehyd-Ammoniak mit *Schwefelkohlenstoff* bildet sich Carbothialdin. LIEBIG und REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 65, 43; vergl. V. 28). — Beim Eindampfen von wässrigem Aldehyd-Ammoniak mit *Blausäure* auf dem Wasserbade bleibt ein bräunlicher Syrup, der nach einigen Stunden zu einer Masse feiner Nadeln erstarrt, die durch Auspressen und Umkrystallisiren farblos erhalten werden. STRECKER (*Ann. Pharm.* 75, 27). — Beim Eindampfen mit *Blausäure* und *überschüssiger Salzsäure* entsteht neben Chlorammonium und wenig Ameisensäure salzsaures Alanin. $C^4H^4O^2 + C^2NH + 2\,HO = C^6H^7NO^4$. STRECKER (*Ann. Pharm.* 75, 27). — Versetzt man wässriges Aldehyd-Ammoniak mit *Blausäure* und *verdünnter Salzsäure* bis zur deutlich sauren Reaction und lässt das Gemisch in verschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit, besonders im Sonnenlicht, farblose Nadeln von Hydrocyanaldin aus. $3\,(C^4H^4O^2, NH^3) + 3\,C^2NH + 2\,HCl = C^{18}H^{12}N^4 + 6\,HO + 2\,NH^4Cl$. STRECKER (*Ann. Pharm.* 91, 349). — *Jodvinafer* wirkt bei 100° auf trocknes Aldehyd-Ammoniak nicht ein. Fügt man aber dem Gemisch Weingeist hinzu, so scheiden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden Nadeln von Hydriod-Trimethylamin ab. SAENZ-DIEZ (*Ann. Pharm.* 90, 301).

Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak. $C^4H^4O^2, NH^3, 2\,SO^2$. — Wird beim Einleiten von Schwefligsäuregas in weingeistiges Aldehyd-Ammoniak erhalten. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 65, 37). Näheres s. V. 27.

Eine beständigere Modification des schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks erhält man, wenn man zerflossenes Aldehyd-Ammoniak, wie es sich beim Stehen der krystallisirten Verbindung unter Aetherweingeist erzeugt, nach dem Verdampfen des meisten Aetherweingeists mit schwefliger Säure behandelt und darauf vorsichtig verdunstet. Es entstehen gelbe Krystallkrusten, die durch Auswaschen mit Weingeist weiss erhalten werden. PETERSEN (*Ann. Pharm.* 102, 324).

			Petersen, Mittel
4 C	24	19,2	18,83
N	14	11,2	11,15
7 H	7	5,6	5,84
6 O	48	38,4	—
2 S	32	25,6	25,81
$C^4H^4O^2, NH^3, 2SO^2$	125	100,0	

Kann umkrystallisirt werden, bleibt bei 100° unverändert und zersetzt sich erst über 150°. Entwickelt mit Säuren Aldehyd und schweflige Säure. Beim Destilliren mit Kalk oder beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° entsteht Bimethylamin. Petersen (*Ann. Pharm.* 102, 317).

Mit dem Aldehyd isomere Verbindungen. (IV. 616).

Elaldehyd. — Bringt man Aldehyd unter 0° mit einer Spur Schwefelsäure oder Salpetersäure zusammen und schüttelt die von den sich ausscheidenden Nadeln (Metaldehyd?) getrennte Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein Körper ab, der nach dem Entwässern mit Chlorcalcium und Rectificiren die Zusammensetzung und Dampfdichte (gefunden = 4,583) des Elaldehyds hat, bei 125° siedet und beim Erwärmen mit ein wenig Schwefelsäure oder Salpetersäure wieder in Aldehyd übergeht. Weidenbusch (*Ann. Pharm.* 66, 152). — Lässt man Aldehyd, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist, acht Tage im verschlossenen Gefässe stehen, so wird es in Elaldehyd verwandelt. Um dieses rein zu erhalten, destillirt man nach Zusatz von Wasser und Sättigen mit Kreide, setzt das Destillat, zur Verharzung des noch beigemengten gewöhnlichen Aldehyds, nach Hinzufügung von einigen Tropfen Natronlauge, der Luft aus, destillirt von Neuem, entwässert mit Chlorcalcium und rectificirt. Siedet bei 124° und erstarrt bei 10° krystallinisch. Geuther und Cartmell (*Ann. Pharm.* 112, 1). — Erhitzt man Aldehyd mit Jodvinafer im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so verwandelt sich dasselbe zum grössten Theil in Elaldehyd, welches bei 12° schmilzt, bei 7° erstarrt, bei 123—124° siedet und die Dampfdichte 4,71 besitzt. — Ein ganz ähnliches Product, aber bei 4° schmelzend und unter 0° erstarrend entsteht, wenn mit Cyangas gesättigtes Aldehyd in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wird. Lieben (*Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 114).

Bei Einwirkung von *Fünffach-Chlorphosphor* auf Elaldehyd entsteht bei 58°,7 siedendes Aldehydchlorid, $C^4H^4Cl^2$. — Wässriges *Ammoniak* ist bei 160° noch ohne Einwirkung. Geuther (*Jenaisch. Zeitschr.* 1, 265).

* Aethylenoxyd. $C^4H^4O^2$. (IV. 618.)

Wurtz (1859). *Compt. rend.* 48, 101; *Ann. Pharm.* 110, 125; *Chem. Centr.* 1859, 316. — *Compt. rend.* 49, 813; *Ann. Pharm.* 113, 255; *Chem. Centr.* 1860, 1. — *Compt. rend.* 49, 898; *Ann. Pharm.* 114, 51; *Chem. Centr.*

1860, 172. — *Compt. rend.* 50, 1195; *Ann. Pharm.* 116, 249; *Chem. Centr.* 1860, 798. — *Compt. rend.* 53, 338; *Ann. Pharm.* 121, 226. — *Compt. rend.* 54, 277; *Ann. Pharm.* 122, 354; *Chem. Centr.* 1862, 760. — *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 400; *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 85.

Glycoläther. Aethylenäther.

Wird durch Behandlung von Hydrochlor-Aethylenoxyd mit Kali erhalten. — Farblose Flüssigkeit. Kocht bei 13,5° unter 0,7465 Meter Druck. Dampfdichte 1,422.

			Wurtz, Mittel		Maass	Dichte
4 C	24	54,54	54,57	C-Dampf	4	1,6640
4 H	2	9,09	9,14	H-Gas	4	0,2772
2 O	16	36,37	—	O-Gas	1	1,1092
$C^4H^4O^2$	42	100,00		Aethylenoxyd-Dampf	2	3,0504
					1	1,5252

Das Aethylenoxyd mischt sich mit *Wasser* in jedem Verhältniss. Bei mehrtägigem Erhitzen damit im zugeschmolzenen Rohr entsteht Glycol neben Biäthylenalkohol. — Beim Zusammentreffen mit *Brom* in einem erkälteten Rohr bilden sich Krystalle von Brombioxyäthylen, $(C^4H^4O^2)^2Br^2$. Die davon getrennte Flüssigkeit wird durch Schütteln mit verdünnter Kalilösung sehr vermindert und der bleibende flüssige Rückstand ist *gebromtes Aethylenoxyd.* C^4BrH^3,O^2. Hält 20,3 Proc. C und 2,9 Proc. H (Rechn. 19,51 Proc. C und 2,43 Proc. H). Gleiche Volume *Salzsäuregas* und Aethylenoxydgas vereinigen sich bei 20° sofort zu Hydrochlor-Aethylenoxyd. — Bei Behandlung mit *Fünffach-Chlorphosphor* entsteht Zweifach-Chlorvine. — *Natriumamalgam* verwandelt Aethylenoxyd in wässriger Lösung in Weingeist. — Erhitzt man Aethylenoxyd mit einer concentrirten Lösung von *Chlormagnium* einige Augenblicke im geschlossenen Gefässe im Wasserbade, oder lässt beide einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so entsteht unter Abscheidung von Bittererde Hydrochlor-Aethylenoxyd. — Beim Destilliren eines Gemenges von Aethylenoxyd und *Essigsäurehydrat* oder *Essigsäureanhydrid* gehen Zweifach-Essigglycolester, Essig-Biäthylenester, Essig-Triäthylenester und Essig-Quadriäthylenester über. — Das Aethylenoxyd vereinigt sich direct mit *Ammoniak* unter Bildung von drei verschiedenen basischen Verbindungen:

1. *Oxäthylenamin*, $C^4H^4O^2,NH^3$. — Man vermischt Aethylenoxyd sehr allmälig mit wässrigem Ammoniak, verdunstet im Wasserbade zum Syrup und neutralisirt mit Salzsäure. Absoluter Weingeist zieht aus dem Salzgemenge salzsaures Oxäthylenamin und Bioxäthylenamin aus, während salzsaures Trioxäthylenamin ungelöst bleibt. Versetzt man die weingeistige Lösung mit Zweifach-Chlorplatin, so scheiden sich rhombische Prismen von Chlorplatin-salzsaurem Bioxäthylenamin ab, die sich auf vorsichtigen Zusatz von Vinäther noch vermehren. Fügt man nun aber mehr Aether hinzu, so krystallisirt *Chlorplatin-salzsaures Oxäthylenamin*, $C^4H^4O^2,NH^3,HCl,PtCl^2$, in goldgelben, perlglänzenden Blättchen. Das hieraus darstellbare *salzsaure Oxäthylenamin*, $C^4H^4O^2,NH^3,HCl$ ensteht auch bei Einwirkung

von wässrigem Ammoniak auf Hydrochlor-Aethylenoxyd. Es bildet kleine, farblose Krystalle, die unter 100° schmelzen und strahlig-krystallinisch wieder erstarren.

2. *Bioxäthylenamin.* $2\,C^4H^4O^2, NH^3$. — Das Platinsalz, $2\,C^4H^4O^2, NH^3, HCl, PtCl^2$ (Darstellung siehe oben), bildet orangerothe, rhombische Prismen. Das salzsaure Salz entsteht neben salzsaurem Oxäthylenamin auch bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Hydrochlor-Aethylenoxyd.

3. *Trioxäthylenamin.* $3\,C^4H^4O^2, NH^3$. — Wird durch Behandlung des salzsauren Trioxäthylenamins (Darstellung siehe oben) in wässriger Lösung mittelst Silberoxyd im freien Zustande erhalten und hinterbleibt beim Verdunsten im Vacuum als dicker Syrup. — Durch Erhitzen von Trioxäthylenamin mit Hydrochlor-Aethylenoxyd im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht neben salzsaurem Trioxäthylenamin *Quadrioxäthylenamin*, dessen Platinsalz, $4\,C^4H^4O^2, NH^3, HCl, PtCl^2$, in dunkelgoldgelben Blättchen krystallisirt. Das Quadrioxäthylenamin bildet sich auch durch directe Vereinigung von Aethylenoxyd mit Trioxäthylenamin, aber zugleich entstehen noch mehrere andere Polyoxäthylenamine. Wurtz.

* Glycol oder Aethylenalkohol. $C^4H^6O^4 = C^4H^4, O^2, 2\,HO$. (IV. 618.)

Wurtz (1856) *Compt. rend.* 43, 199; *Ann. Pharm.* 100, 110; *Chem. Centr.* 1856, 712. — *Compt. rend.* 44, 1306; *Ann. Pharm.* 103, 366; *Chem. Centr.* 1857, 625. — *Compt. rend.* 45, 228; *Ann. Pharm.* 104, 174; *Chem. Centr.* 1857, 689. — *Compt. rend.* 47, 346; *Ann. Pharm.* 108, 84; *Chem. Centr* 1858, 798. — *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 400; *Chim. pure* 1, 423. — *Compt. rend.* 48, 101; *Ann. Pharm.* 110, 125; *Chem. Centr.* 1859, 316; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 418 und 427. — *Leçons de Chim. prof. à la soc. chim.* 1860, 101; *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 85. — *Compt. rend.* 53, 378; *Ann. Pharm.* 120, 328; *Chem. Centr.* 1862, 222.

Atkinson. *N. Phil. Mag. J.* 16, 433; *Ann. Pharm.* 109, 232; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 119; *Chem. Centr.* 1859, 138.

Simpson. *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 725; *Ann. Pharm.* 112, 146; *Chem. Centr.* 1859, 834; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 355. — *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 114; *Ann. Pharm.* 113, 115; *Chem. Centr.* 1860, 20; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 485.

Bauer. *Compt. rend.* 51, 55; *Ann. Pharm.* 117, 141; *Chem. Centr.* 1860, 767.

Lourenco. *Compt. rend.* 49, 619; *Ann. Pharm.* 113, 253; *Chem. Centr.* 1860, 15. — *Compt. rend.* 50, 91; *Ann. Pharm.* 114, 122; *Chem. Centr.* 1860, 184. — *Compt. rend.* 50, 188; *Ann. Pharm.* 114, 126; *Chem. Centr.* 1860, 479. — *Compt. rend.* 51, 365; *Ann. Pharm.* 117, 269; *Chem. Centr.* 1861, 26.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Darstellung. 1. Man vermischt etwa 10 Grm. Zweifach-Jodvine mit 12 Grm. wohlgetrocknetem essigsaurem Silber, bringt rasch in einen Kolben und fährt nach erfolgter Abkühlung mit dem Mischen und Eintragen der beiden Substanzen in gleicher Weise fort. Die gebildete gelbe Masse wird darauf über freiem Feuer destillirt und das zwischen 160—200° Uebergehende gesondert aufgefangen. Daraus gewinnt man durch wiederholte fractionirte Destillation bei 180 bis

190° siedenden Zweifach-Essigglycolester, $C^4H^4, O^2, (C^4H^3O^3)^2$, vermischt 6,15 Th. desselben mit 3,72 Th. zuvor zum Glühen erhitzten und gepulverten Kalihydrats in einem Kolben, erhitzt nach 24 Stunden einige Stunden hindurch auf etwa 180° und destillirt darauf aus dem Oelbade bei 250—260°. Aus dem Destillat wird durch fractionirtes Destilliren der bei 190—200° siedende Antheil abgeschieden. WURTZ. — 2. Man erhitzt gleiche Theile Zweifach-Bromvine und essigsaures Kali mit der doppelten Menge 85procentigem Weingeist in einer starken Flasche (nach SIMPSON zweckmässiger in einem mit aufgesetztem vertikalem Kühlrohr versehenen Ballon) zwei Tage lang auf 100° und destillirt darauf das vom Bromkalium abgegossene flüssige Product. Der bei 182° siedende Antheil des Destillats, welcher Einfach-Essigglycolester, $C^4H^4, O^2, HO, C^4H^3O^3$, ist, wird mit der erforderlichen Menge gepulverten Kalihydrats versetzt, worauf man nach 12 Stunden das gebildete Glycol abdestillirt. ATKINSON.

Eigenschaften. Farblose, etwas zähe Flüssigkeit von 1,125 spec. Gew. bei 0°. Siedet bei 195°. Dampfdichte (bei 292° bestimmt) 2,164. Der Dampf ist entzündlich. Schmeckt süsslich. WURTZ.

			WURTZ	ATKINSON		Maass	Dichte
4 C	24	38,70	38,7	38,18	C-Dampf	4	1,6640
6 H	6	9,67	9,9	9,61	H-Gas	6	0,4158
4 O	32	51,63	—	—	O-Gas	2	2,2184
$C^4H^6O^4$	62	100,00			Glycol-Dampf	2	4,2982
						1	2,1491

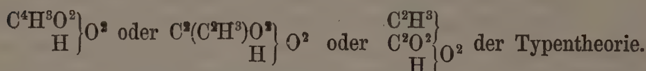
Zersetzungen. 1. Glycol auf *Platinschwarz* getröpfelt entwickelt Kohlensäure; dabei entstehen nur Spuren von Glycolsäure. WURTZ. — 2. Löst man Glycol in der vierfachen Menge kalter *Salpetersäure* von 1,33 spec. Gew., so enthält die Lösung Glycolsäure. Erhitzt man dagegen mit der Salpetersäure einige Minuten zum Sieden, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Brei von Oxalsäurekrystallen. Concentrirte Salpetersäure entwickelt mit Glycol Kohlensäure, und gleichzeitig wird Oxalsäure neben etwas Glycolsäure gebildet. WURTZ. — Bei Behandlung von Glycol mit Salpetersäure entsteht auch Glyoxal, $C^4H^2O^4$. DEBUS (*Ann. Pharm.* 110, 316). — 3. Beim Erhitzen von 1 At. Glycol mit 2 At. *Schwefelsäurehydrat* auf 150° entsteht Sulfoglycolsäure. $C^4H^6O^4 + 2(SO^3, HO) = C^4H^6S^2O^{10} + 2HO$. SIMPSON. — 4. Bei Behandlung mit *Fünffach-Chlorphosphor* wird Zweifach-Chlorvine gebildet. $C^4H^6O^4 + 2PCl^5 = C^4H^4Cl^2 + 2PO^2Cl^3 + 2HCl$. WURTZ. — 5. Glycol verschluckt *Hydriodsäuregas* unter starker Wärmeentwicklung, Verdickung und Schwärzung. Es wird Jod ausgeschieden und Zweifach-Jodvine gebildet. $C^4H^6O^4 + 2HJ = C^4H^4J^2 + 4HO$. Wird während des Zuleitens der Hydriodsäure gekühlt, so entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Hydriod-Aethylenoxyd enthält. SIMPSON. — 6. Beim Erhitzen von mit *Salzsäuregas* gesättigtem Glycol wird Hydrochlor-Aethylenoxyd gebildet. WURTZ. — 7. *Natrium* wirkt heftig auf Glycol, indem unter Entwicklung von Wasserstoff *Einfach-Natriumglycol*, $C^4H^4O^2, NaO, HO$, als weisser, krystallinischer Körper entsteht,

der beim Schmelzen mit überschüssigem Natrium im Oelbad nochmals Wasserstoff verliert unter Bildung von Zweifach-Natriumglycol. WURTZ. — 8. Erhitzt man mit gepulvertem *Kalihydrat* auf 250°, so entsteht unter reichlicher Wasserstoff-Entwicklung oxalsaures Kali neben wenig kohlensaurem und vielleicht auch glycolsaurem Kali. $C^4H^6O^4 + 2KO,HO = C^4K^2O^8 + 8H$. WURTZ. — 9. Erhitzt man Glycol mit der dreifachen Menge frisch geschmolzenen und gepulverten *Chlorzinks* im Oelbade, so entwickelt sich bei 250° eine reichliche Menge von Dämpfen, die sich in einer gut gekühlten Vorlage zu 2 Flüssigkeitsschichten verdichten, von denen die obere ölige aus Kohlenwasserstoffen besteht, während die untere wässrige Aldehyd und eine bei 70° siedende, flüchtige, in Wasser lösliche, sehr stark riechende Flüssigkeit enthält, die gleiche Zusammensetzung mit Aldehyd zu haben scheint. WURTZ. — Die wässrige Schicht enthält nur wenig Aldehyd. Versetzt man sie mit einigen Stücken Chlorcalcium, so scheidet sich an der Oberfläche eine ätherartige Schicht aus, welche grösstentheils bei 105—110° destillirt. Das Destillat hat die Zusammensetzung des Aldehyds, ein spec. Gew. von 1,033 bei 0° und die Dampfdichte 2,877. Der nämliche Körper kann auch durch Erhitzen von Aldehyd mit Chlorzink im Wasserbade erhalten werden. BAUER. — 10. Beim Erhitzen mit Aethylenoxyd entstehen Bi- und Triäthylenalkohol. WURTZ. — 11. Beim Erhitzen mit Zweifach-Bromvine auf 110—120° entstehen zunächst Biäthylenalkohol, Hydrobrom-Aethylenoxyd und Wasser, bei längerem Erhitzen und Anwendung von überschüssigem Glycol auch Tri-, Quadri-, Quinti- und Sextiäthylenalkohol, sowie noch höhere Glieder aus der Reihe der Polyäthylenalkohole. Wird aber die Temperatur über 130° gesteigert, so entstehen statt der Alkohole ihre bromwasserstoffsauren Aether. LORENÇO. — Beim Erhitzen von Zweifach-Natriumglycol mit Zweifach-Bromvine werden Bromvine, Glycol und Bromnatrium gebildet. $C^4H^4Na^2O^4 + 2C^4H^4Br^2 = 2C^4H^3Br + C^4H^6O^4 + 2NaBr$. WURTZ. — 12. Sättigt man ein Gemenge gleicher Atome Glycol und *Essigsäure* mit trocknem *Salzsäuregas* und erhitzt dann im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100°, so wird Glycol-Chloracetin, $C^4H^4O^2, C^4H^3O^2Cl$ gebildet. — Bei gleicher Behandlung von Glycol mit *Essigsäure* und *Hydriodsäure* entsteht Glycol-Jodacetin, $C^4H^4O^2, C^4H^3O^2J$. SIMPSON. — 13. Wird 1 At. Glycol mit 1 At. *Essigsäure*, *Buttersäure* oder *Valeriansäure* im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200° erhitzt, so werden einfachsaure Glycolester gebildet. Z. B. $C^4H^4O^4 + C^4H^4O^4 = C^4H^4O^2,HO,C^4H^3O^3$. Bei überschüssiger Säure entstehen zweifach-saure Ester. LOURENÇO. — 14. Bei 8tägigem Erhitzen von Glycol mit *Aldehyd* wird eine farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C^8H^8O^4$ erhalten. $C^4H^6O^4 + C^4H^4O^2 = C^8H^8O^4 + 2HO$. Sie hat ein spec. Gew. von 1,0002 bei 0°, siedet unter 0,7658 Met. Druck bei 82,5° und besitzt eine Dampfdichte von 3,193. Sie riecht angenehm aldehydartig, löst sich in ihrem 1½fachen Maass Wasser und wird durch Chlorcalcium und Kali aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Salpetersäure erzeugt damit ausser anderen Producten Glycolsäure und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Essigsäure entsteht Zweifach-Essigglycolester. WURTZ. — 15. Bei Behandlung mit *Chloracetyl*

wird Glycol-Chloracetin erhalten. $C^4H^6O^4 + 2 C^4H^3O^2Cl = C^4H^4O^2, C^4H^3O^2Cl + C^4H^4O^4 + HCl$. Lourenço.

Verbindungen. Löst sich nach allen Verhältnissen in *Wasser* und *Weingeist*. Wurtz. — Absorbirt die Dämpfe der *Cyansäure* und erstarrt damit zu Allophanglycolester. $C^4H^6O^4 + 2 C^2NHO^2 = C^8N^2H^8O^8$. Baeyer (*Ann. Pharm.* 114, 156).

Essigsäure. C^4H^4, O^4. (IV. 618.)



$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ oder $\left.\begin{matrix}C^2(C^2H^3)O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ oder $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Bildung. 5. Bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl. $C^2N^3Na + 2 CO^2 = C^4H^3NaO^4$. Wanklyn (*Ann. Pharm.* 111, 234).

6. Beim Kochen von Acetonitril mit wässrigem Kali. $C^4NH^3 + KO, HO + 2 HO = C^4H^3KO^4 + NH^3$. Frankland und Kolbe (*Ann. Pharm.* 65, 288). Dumas, Malaguti und Leblanc (*Compt. rend.* 25, 474).

7. Bei der Eäulniss verschiedener organischer Substanzen, insbesondere bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden. Beim Faulen von wässriger Citronensäure mit kohlensaurem Kalk und Käse, How (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 1), von Fucus vesiculosus und nodosus mit kohlensaurem Kalk, Stenhouse (*N. Phil. Mag. J.* 1, 24), von Fibrin und Casëin mit doppelt-kohlensaurem Ammoniak oder kohlensaurem Kalk bei Luftabschluss, Brendecke (*N. Br. Arch.* 70, 26), beim Faulen von Hefe, Müller (*J. pr. Chem.* 70, 65), von Weizenmehl mit Wasser, Sullivan (*Atlantis* 1, 202), von diabetischem Harn, Klinger (*Ann. Pharm.* 106, 18).

Darstellung von wasserhaltiger Essigsäure. Zu 3. *Durch trockne Destillation des Holzes.* Man sättigt den rohen Holzessig, ohne ihn vorher zu rectificiren, mit Kalk, dampft die durch längeres Stehen geklärte Flüssigkeit auf ihr halbes Volum ein, versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, um die Verbindungen des Kalks mit Brandharz, Kreosot und anderen flüchtigen Stoffen zu zersetzen und entfernt die sich ausscheidenden harzartigen Producte. Darauf verdampft man zur Trockne, röstet die rückständige Salzmasse längere Zeit schwach in Kesseln oder auf Platten, um alles Flüchtige zu entfernen und destillirt endlich mit Salzsäure. Zur vollständigen Reindarstellung der Essigsäure rectificirt man das zwar farblose, aber schwach empyreumatisch riechende und etwas Salzsäure enthaltende Destillat zuerst über Soda, dann über 2—3 Proc. zweifach-chromsaures Kali. Völckel (*Ann. Pharm.* 82, 49 und 86, 66). — Destillirt man das trockne Rothsalz mit überschüssigem Vitriolöl, so erhält man sogleich ein klares, farbloses, empyreumafreies Destillat von sehr starker Essigsäure. v. Reichenbach (*Jahrb. d. k. k. geol. R.* 3, 2, 36).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,08005 bei 0°, Kopp (*Pogg.* 72, 1 und 223), 1,0635 bei 10°, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 1), 1,0607 bei 15° (Wasser von 4° als Einheit), Mendelejef (*Compt. rend.* 50, 52). Siedepunkt 117,3° bei 0,760 Meter Luftdruck, Kopp, 116° bei 334,2 Pariser Linien, Delffs. — Playfair und Wanklyn (*Edinb. R. Soc. Proc.* 4, 395) fanden die Dampfdichte in Wasserstoffgas bei 62,5° zu 3,950, bei 212,5° zu 2,060. Sie schliessen aus diesen und anderen Bestimmungen, dass die Essigsäure in höheren Temperaturen die Dichte 2,073 in anderen Temperaturen die doppelt so grosse Dichte 4,146 besitzt.

Zersetzungen. Zu 1. Leitet man Essigsäuredampf durch eine *rothglühende*, mit Bimssteinstücken gefüllte Porcellanröhre, so bleibt

zwar der grösste Theil derselben unzersetzt, doch treten Naphtalin, Phänol, Benzin, Aceton, sowie eine gelblich-weisse und eine bräunlich-rothe feste Substanz auf. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 295). — 1a. Ein *galvanischer Strom* von 900 Elementen bewirkt in krystallisirbarer Essigsäure am positiven Pol eine starke Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, am negativen Pol eine schwächere Gasentwicklung und Ausscheidung einer amorphen, verästelten Kohlenmasse. LAPSCHIN und TICHANOWITSCH (*N. Petersb. Akad. Bull.* 4, 81). — Zu 3. Leitet man trocknes *Chlorgas* auf die Oberfläche von Eisessig, der auf 120° erwärmt ist und zugleich vom directen oder durch einen Spiegel reflectirten Sonnenlicht getroffen wird, so entsteht Chloressigsäure, C^4ClH^3, O^4. R. HOFFMANN (*Ann. Pharm.* 102, 1). — Zu 4. Beim Erhitzen von 4 Maass Eisessig mit 1 Maass *Brom* im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° wird Bromessigsäure, C^4BrH^3, O^4, gebildet. PERKIN und DUPPA (*N. Phil. Mag. J.* 14, 217). — Zu 8. Bei Einwirkung von *Fünffach-Chlorphosphor* auf Eisessig entstehen Chloracetyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. $C^4H^4O^4 + PCl^5 = C^4ClH^3O^2 + PCl^3O^3 + HCl$. RITTER (*Ann. Pharm.* 95, 208). *Dreifach Chlorphosphor* und Phosphoroxychlorid wirken nicht auf Eisessig. RITTER. *Dreifach-Chlorphosphor* und Eisessig zersetzen sich unter Bildung von Chloracetyl, phosphoriger Säure und Salzsäure. Auch bei Einwirkung von *Phosphoroxychlorid* auf Eisessig entsteht Chloracetyl. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 40, 944).

Verbindungen. Mit *Wasser.* Fs gibt keine wässrige Essigsäure, welche unzersetzt bei einer bestimmten Temperatur destillirt. Beim Destilliren jeder wässrigen Essigsäure bleibt zuletzt Eisessig rückständig. ROSCOE (*Chem. Soc. Qu. J.* 15. 270). — Die wässrigen Essigsäuren mit einem Gehalt von 76,5—80 Proc. Säurehydrat haben bei 15°,5 dasselbe spec. Gew. = 1,0754. ROSCOE.

Essigsaures Ammoniak. — Das einfach-essigsaure Ammoniak schmilzt bei 89° und verliert über Schwefelsäure 9 Proc. an Gewicht, anscheinend sich in saures Salz verwandelnd. KRAUT (*N. Br. Arch.* 116, 38). — Beim Destilliren von einfach-essigsaurem Ammoniak entweicht anfangs viel Ammoniak, bei 160° geht ein saures, nicht krystallisirendes Destillat über und über 160° viel Acetamid. KUNDIG (*Ann. Pharm.* 105, 277). — Das erwähnte saure Destillat geht zwischen 140 und 150° über. Es ist $C^4H^3(NH^4)O^4, C^4H^4O^4$ und erstarrt in Berührung mit einem Krystall des neutralen oder sauren Salzes zu einer bei 50° schmelzenden Krystallmasse. KRAUT.

Essigsaures Kali. — a. *Einfach.* — Erstarrungspunkt 292°. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 102, 293).

Bei der *Electrolyse* einer möglichst concentrirten Lösung von essigsaurem Kali wird am negativen Pol Wasserstoff entwickelt, am positiven vorzugsweise Kohlensäure und Methylgas neben wenig Formäther. $C^4H^4O^4 = C^2H^3 + 2CO^2 + H$. KOLBE (*Ann. Pharm.* 69, 279). — Bei Einwirkung von *Phosphoroxychlorid* auf geschmolzenes essigsaures Kali entsteht Chloracetyl. GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 37, 285). — Ein inniges Gemenge von 4 At. geschmolzenem essigsaurem

Kali, 3 At. *Salpeter* und 5 At. *Aetzkali* oder *kohlensaurem Kali* verpufft bei 350° unter Bildung von Cyankalium. ROUSSIN (*Compt. rend.* 47, 875). — Neutrales essigsaures Kali wird in wässriger Lösung unter dem Einfluss *faulender thierischer Substanzen*, sowie von *Emulsin* oder *Bierhefe* in wenigen Wochen zu kohlensaurem Kali. BUCHNER (*Ann. Pharm.* 78, 203).

Essigsaures Natron. — a. *Einfach.* — Erstarrungspunkt 319°. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 102, 293). — Spec. Gew. des trocknen Salzes 1,421, BOEDEKER (*Liebig-Kopp* 1860, 17), des krystallirten 1,40, BOEDEKER, 1,420, BUIGNET (*N. J. Pharm.* 40, 161.) — Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz nimmt an der Luft 6 At. HO auf, das entwässerte und geschmolzene hingegen zerfliesst zu einer übersättigten Lösung unter Aufnahme von bis zu 14 At. HO. REISCHAUER (*Ann. Pharm.* 115, 116). — Beim Behandeln von essigsaurem Natron mit *Einfach-Chlorschwefel* entsteht Essigsäureanhydrid. $4NaO,C^4H^3O^3 + 3SCl = 4C^4H^3O^3 + 3NaCl + NaO,SO^3 + 2S$. HEINTZ (*Pogg.* 98, 458). CARIUS (*Ann. Pharm.* 106, 291). — Bei Einwirkung von 1 Atom *Einfach-Chlorjod* wird essigsaures Jod, $C^4H^3JO^4$, gebildet, bei Ueberschuss von Chlorjod aber entsteht Chlorformafer unter Abscheidung von Jod. $C^4H^3NaO^4 + 2JCl = C^2H^3Cl + NaCl + 2CO^2$. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 52. 135).

Essigsaures Lithon. — Krystallisirt 2- und 2gliedrig. SAHABUS (Näheres: *Liebig-Kopp* 1854, 433).

Essigsaurer Baryt. — Das Salz mit 3 At. HO krystallisirt 2- und 1gliedrig. RAMMELSBERG (Näheres: *Pogg.* 90, 25). — Spec. Gew. des Salzes mit 1 At. HO 2,19. BOEDEKER (*Liebig-Kopp* 1860, 17).

Essigsaurer Baryt mit salpetersaurem Baryt. $BaO, C^4H^3O^3 + BaO, NO^5 + 8Aq$. — Löst man überschüssigen salpetersauren Baryt in heisser concentrirter Lösung von essigsaurem Baryt, so krystallisirt zuerst salpetersaurer Baryt, die Mutterlauge aber liefert gerade rhombische Prismen des Doppelsalzes. Hält 22 Proc. HO und im trocknen Salz 59,44 Proc. BaO (Rechn. 21,8 HO und 59,33 Proc. BaO). LUCIUS (*Ann. Pharm.* 103, 113).

Essigsaurer Strontian mit salpetersaurem Strontian. $SrO, C^4H^3O^3 + SrO, NO^5 + 3Aq$. — Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten einer etwas freie Essigsäure enthaltenden Lösung gleicher Atome essigsauren und salpetersauren Strontians in grossen, wasserhellen, luftbeständigen Tafeln. v. HAUER (*J. pr. Chem.* 74, 432). Diese gehören dem 1- und 1gliedrigen System an. ZEPHAROVICH (Näheres: *Wien. Akad. Ber.* 41, 517). Hält 11,45 Proc. HO und 43,49 Proc. SrO (Rechn. 11,25 Proc. HO und 43,33 Proc. SrO). v. HAUER.

Essigsaurer Kalk mit Chorcalcium. — Krystallisirt 2- und 1gliedrig. HANDL (Näheres: *Wien. Akad. Ber.* 43, 119).

Essigsaure Bittererde. — Die in der Wärme stark concentrirte wässrige Lösung setzt bei möglichst langsamem Verdunsten 2- und 1gliedrige Krystalle mit 4 At. HO ab, welche über Schwefelsäure

verwittern und bei 100° ihr Krystallwasser langsam aber vollständig verlieren. v. HAUER. (Näheres über Krystallform: *Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst.* 6, 1, 136).

Essigsaures Ceroxydul. $CeO,C^4H^3O^3 + Aq.$ — Man löst Ceroxydul in Essigsäure oder zersetzt schwefelsaures Ceroxydul mit essigsaurem Baryt. Kleine, strahlig gruppirte Nadeln, welche ihr Krystallwasser in trockner Luft verlieren. Schwerer löslich in heissem als in kaltem Wasser. Verkohlt in höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt beim Glühen Ceroxyduloxyd. LANGE (*J. pr. Chem.* 81, 129). — Beginnt schon wenig über 100° sich zu zersetzen und lässt sich nicht ohne Zersetzung entwässern. CZUDNOWICZ (*J. pr. Chem.* 82, 277). Hält 47,54 Proc. CeO, LANGE, 47,55 Proc. CeO, CZUDNOWICZ (Rechn. 47,36 Proc. CeO).

Essigsaure Lanthanerde. — a. *Basische.* — Scheidet sich aus einer Lösung von Lathanoxyd in überschüssiger Essisäure beim Verdünnen mit vielem Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak in gallertartigen, durchscheinenden Flocken ab. Wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Die Färbung verschwindet weder durch Waschen mit kaltem Wasser, noch beim Trocknen in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen auf 80°, oder durch längeres Kochen mit Wasser, oder auf Zusatz von Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder überschüssigem Ammoniak. DAMOUR (*Compt. rend.* 43, 976).

b. *Neutrale.* $LaO, C^4H^3O^3 + 2 Aq.$ — Verdunstet man eine etwas saure Lösung von Lanthanoxyd in Essigsäure unter einer Glocke über Schwefelsäure und Aetzkalk, so scheiden sich farblose Nadeln und weisse Häutchen ab. Lässt sich kaum vollständig entwässern, da schon bei 120° die Zersetzung beginnt. CZUDNOWICZ. (*J. pr. Chem.* 80, 31).

Essigsaure Alaunerde. — *Zweidrittel.* — Die durch Zersetzen von essigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurer Alaunerde erhaltene Lösung von essigsaurer Alaunerde verhält sich wie eine Mischung von zweidrittel-saurem Salz mit freier Essigsäure. Das neutrale Salz scheint nicht als wahre chemische Verbindung zu existiren. CRUM (*Ann. Pharm.* 89, 156).

a. *Lösliches Salz mit 4 At. Wasser.* $Al^2O^3, 2 C^4H^3O^3 + 4 Aq.$ — Vermischt man concentrirte Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurer Alaunerde langsam in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefässe und behandelt das Filtrat zuerst mit Hydrothion, darauf mit essigsaurem Baryt, um Blei und Schwefelsäure zu entfernen, so erhält man eine Lösung, welche, wenn sie bei einer 38° nicht übersteigenden Temperatur in dünnen Schichten auf einer Fläche von Glas oder Porcellan ausgebreitet und mittelst einer Platin- oder Silberklinge fortgesetzt bewegt wird, zu gummiartigen Blättchen austrocknet. Lösen sich leicht und vollständig in Wasser. Halten 26,40 Proc. Al^2O^3 und 55,82 Proc. $C^4H^3O^3$ (Rechn. 26,40 Proc. Al^2O^3 und 52,38 Proc. $C^4H^3O^3$). CRUM.

b. *Unlösliches Salz mit 2 At. Wasser.* $Al^2O^3, 2\,C^4H^3O^3 + 2\,Aq.$ — Die oben erwähnte Lösung von essigsaurer Thonerde scheidet, wenn sie 4—5 Proc. Alaunerde enthält, bei 71° innerhalb 2—3 Stunden, rasch beim Kochen die ganze Menge des gelösten Salzes als weisses, krystallinisches, in kaltem und heissem Wasser, sowie auch in Essigsäure völlig unlösliches Pulver aus. Auch schon bei 38° bildet sich im Laufe einiger Tage eine beträchtliche Menge desselben. Bei verdünnteren Lösungen ist Gegenwart von freier Essigsäure erforderlich, wenn durch Kochen Fällung bewirkt werden soll. Hält im Mittel 30,18 Proc. Al^2O^3 und 59,37 Proc. $C^4H^3O^3$ (Rechn. 29,99 Al^2O^3 und 59,51 $C^4H^3O^3$). Löst sich in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, sowie in concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Thonerde oder Kalialaun unter Freiwerden von Essigsäure. Crum.

c. *Unlösliches Salz mit 5 At. Wasser.* $Al^2O^3, 2\,C^4H^3O^3 + 5\,Aq.$ — Die 4—5 Proc. Al^2O^3 enthaltende, auf angegebene Weise bereitete Lösung von essigsaurer Alaunerde setzt bei ruhigem Stehen und bei einer Temperatur von 15—21° nach 4—5 Tagen weisse, in Wasser unlösliche Krusten ab. Halten im Mittel 25,86 Proc. Al^2O^3 und 50,63 $C^4H^3O^3$ (Rechn. 25,91 Al^2O^3 und 51,41 $C^4H^3O^3$). Crum.

d. *Unlösliches Salz mit 6 At. Wasser.* $Al^2O^3, 2\,C^4H^3O^3 + 6\,Aq.$ — Scheidet sich bei mehrwöchentlichem Stehen einer Auflösung von gallertartiger Thonerde in so viel Essigsäure, dass die Flüssigkeit ein spec. Gew. 1,06 — 1,07 erhält, als mehr oder weniger krystallinischer Niederschlag ab. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in ätzenden Alkalien. Tissier (*Compt. rend.* 47, 931).

Essigsaures Chromoxyd. — Krystallisirt drei- und einaxig. Schabus (Näheres: *Liebig-Kopp* 1854, 434).

Essigsaures Uranoxyd. — Das Salz mit 2 At. Wasser krystallisirt zwei- und zweigliedrig. Schabus (Näheres: *Liebig-Kopp* 1854, 434).

Essigsaures Uranoxyd-Kali. — Krystallmessung von Schabus (*Liebig-Kopp* 1854, 434).

Essigsaures Uranoxyd-Natron. — Spec. Gew. 2,55. Boedeker und Giesecke (*Liebig-Kopp* 1860, 17).

Essigsaurer Uranoxyd-Kalk. $C^4H^3CaO^4 + 2\,[C^4H^3(U^2O^2)O^4] + 8\,Aq.$ — Schwefelgelbe, zwei- und zweigliedrige Krystalle. Verändern sich nicht an der Luft und werden bei 200° wasserfrei. Halten im Mittel 5,46 Proc. CaO, 53,78 U^2O^3 und 12,61 HO (Rechn. 5,17 CaO, 53,23 U^2O^3 und 13,31 HO). Weselsky (*Wien. Akad. Ber.* 30, 205).

Essigsaurer Uranoxyd-Strontian. $C^4H^3SrO^4 + 2\,[C^4H^3(U^2O^2)O^4] + 6\,Aq.$ — Schwefelgelbe, viergliedrige Krystalle. Halten 8,89 Proc. SrO, 52,76 — 53,08 U^2O^3 und 10,06 HO (Rechn. 9,47 SrO, 52,67 U^2O^3 und 9,87 HO). Weselsky.

Essigsaure Uranoxyd-Bittererde. — Zwei- und zweigliedrige Krystalle mit 12 At. Krystallwasser, welche leicht verwittern und über Schwefelsäure die Hälfte, bei 200° die andere Hälfte des Wassers

verlieren. Zeigen starken Dichroismus. Halten 3,71 Proc. MgO, 50,72 U^2O^3 und 19,18 HO (Rechn. 3,51 MgO, 50,61 U^2O^3 und 18,98 HO). WESELSKY.

Essigsaures Manganoxydul. — Krystallisirt zwei- und eingliedrig mit 4 At. Wasser. RAMMELSBERG (*Handb. d. kryst. Chem.* 289). HOCHSTETTER (*Wien. Akad. Ber.* 16, 147).

Essigs. Uranoxyd-Manganoxydul. $C^4H^3MnO^4 + 2[C^4H^3(U^2O^2)O^4] + 12$ Aq. — Gelbe, zwei- und zweigliedrige Krystalle. Verwittern leicht. Halten 5,88 Proc. MnO, 48,41—48,79 U^2O^3 und 18,15 HO (Rechn. 6,08 MnO, 49,28 U^2O^3 und 18,47 HO). WESELSKY.

Essigsaures Zinkoxyd. — Krystallmess. von RAMMELSBERG (*Pogg.* 90, 25). Spec. Gew. des krystallisirten Salzes 1,718. BOEDEKER (*Liebig-Kopp* 1860, 17).

Essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd. — Löst man gleiche Atome der einfachen Salze und krystallisirt das gebildete Doppelsalz nochmals unter Zusatz von Essigsäure, so erhält man schwefelgelbe, zwei- und zweigliedrige Krystalle mit 7 At. Wasser. Halten im Mittel 52,72 U^2O^3, 6,24 ZnO und 11,45 HO (Rechn. 52,88 U^2O^3, 7,45 ZnO, 11,56 HO). WESELSKY.

Essigsaures Kadmiumoxyd. — Bei möglichst langsamem Erkalten der bis zur Syrupdicke eingedampften stark sauren Lösung entstehen farblose, zwei- und eingliedrige Krystalle mit 3 At. Wasser. HAIDINGER (*Wien. Akad. Ber.* 16, 131). Vergl. über Krystallf. auch HANDL (*Wien. Akad. Ber.* 32, 253).

Essigs. Uranoxyd-Kadmiumoxyd. $C^4H^3CdO^4 + 2[C^4H^3(U^2O^2)O^4] + 5$ Aq. — Krystallisirt zwei- und zweigliedrig. Zeigt Dichroismus. Verliert sein Krystallwasser erst bei 180° vollständig. Hält im Mittel 40,36 U^2O^3, 28,1 CdO und 13,43 HO (Rechn. 40,56 U^2O^3, 18,03 CdO und 12,67 HO). WESELSKY.

Essigsaures Bleioxyd. — *Einfach.* — Krystallisirt zwei- und eingliedrig. RAMMELSBERG (Näheres: *Pogg.* 90, 25). Spec. Gew. 2,496. BUIGNET (*N. J. Pharm.* 40, 161). — Bei der trocknen Destillation von 2 Th. entwässertem Bleizucker und 1 Th. getrocknetem sogen. Pariserblau geht unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd eine ätherische Flüssigkeit über, deren bei 71° siedender Theil der Formel $C^{10}H^9NO^2$ entspricht und vielleicht ein Gemenge von 2 At. Aceton und 1 At. Acetonitril ist, während das bei 80° Uebergehende, welches die Zusammensetzung C^7H^6NO zeigt, als ein Gemenge von 2 At. Acetonitril mit 1 At. Aceton angesehen werden kann. In höherer Temperatur folgt ein gelbes Oel, dann viel kohlensaures Ammoniak, und es bleibt ein pyrophorischer Rückstand. LÖWIG und SCHWEIZER (*Ann. Pharm.* 75, 350).

Essigsaures Bleioxyd-Kali. $2PbO, C^4H^3PbO^4 + 2C^4H^3KO^4$. — Setzt man Kalilösung von 1,06 spec. Gew. tropfenweise und unter Schütteln zu einer siedend heissen Lösung von essigsaurem Bleioxyd von 1,25—1,30 spec. Gew., so entsteht längere Zeit kein bleibender Niederschlag, bis plötzlich Alles zu einem weissen Brei dieser Verbindung erstarrt. TADDEI (*Raccolt. fisico-chimic. ital.* 2, 562).

Essigsaures Bleioxyd-Natron. $2C^4H^3PbO^4 + C^4H^3NaO^4 + 3$ Aq. — Aus der gemischten Lösung der einfachen Salze in zwei- und ein-

gliedrigen Krystallen zu erhalten. Halten 51,50 Proc. PbO und 7,12 Proc. NaO (Rechn. 54,85 PbO und 7,60 NaO). Rammelsberg (*Pogg.* 94, 507).

Essigsaures Bleioxyd-Jodblei (Bleijodacetin). $C^4H^3PbO^4,PbJ$. — Man erhitzt 1 At. Jodvinafer mit 2 At. wasserfreiem, essigsaurem Bleioxyd und 1 At. Eisessig im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 140°, wäscht die beim Erkalten entstehenden Krystalle mit Essigsäure und trocknet sie nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier im Vacuum über Aetzkalk. — Stark glänzende, bis 1 ½ Millim. lange, zwei- und eingliedrige Krystalle. Nur in Eisessig unzersetzt und zwar nur wenig löslich. Wasser und Weingeist zersetzen. Halten 32,13 Proc. J (Rechn. 32,28 J). Carius (*Ann. Pharm*, 125, 92).

Essigsaures Bleioxyd-Bromblei (Bleibromacetin). — Wird entweder wie die vorhergehende Verbindung durch Erhitzen von Bromvinafer oder besser noch von Zweifach-Bromvine mit Eisessig und trocknem, essigsaurem Bleioxyd auf 180°, oder durch Erhitzen des letzteren mit frisch gefälltem Bromblei und Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° dargestellt. — Zwei- und eingliedrige Krystalle von ähnlichen Eigenschaften wie die vorstehende Verbindung. Carius.

			Carius
4 C	24	6,94	7,12
3 H	3	0,87	0,99
4 O	32	9,04	—
Br	80	23,15	23,07
2 Pb	208	60,00	—
$C^4H^3PbO^4, PbBr$	347	100,00	

Essigsaures Bleioxyd-Chlorblei. — a. $C^4H^3PbO^4, PbCl$. — Darstellung wie bei der vorstehenden Verbindung. Zwei- und eingliedrige, bis 4 Millim. lange, meist sternförmig verwachsene, durchsichtige, stark glänzende Krystalle. (Genauere krystall. Ang. s. *Ann. Pharm.* 125, 90.) Lösen sich schwierig, aber unzersetzt in Eisessig. Beim Uebergiessen mit Wasser werden sie undurchsichtig und es geht unter Zurücklassung von etwas Chlorblei allmälig die Verbindung „b" in Lösung. Weingeist verhält sich ähnlich dagegen. Carius.

			Carius
4 C	24	7,95	8,14
3 H	3	0,99	1,14
4 O	32	10,60	—
Cl	35,5	11,76	11,81
2 Pb	208	68,69	—
$C^4H^3PbO^4, PbCl$	302,5	100,00	

b. $3\,C^4H^3PbO^4, PbCl$. — Bildet sich bei Einwirkung von Wasser auf die Verbindung „a", oder beim Schütteln von frisch gefälltem Chlorblei mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Die Lösung erstarrt nach starkem Eindunsten beim Erkalten zu einer festen, blendend weissen, seideglänzenden, aus bis zu 10 Millim. langen Prismen bestehenden Masse, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren rein erhalten wird. Die Krystalle halten 6 At.

Wasser, die bei 100° fortgehen. Lösen sich klar in Wasser. Eisessig nimmt daraus essigsaures Bleioxyd auf und lässt die Verbindung „a" zurück. Hält 5,01 Proc. Cl (Rechn. für $3\,C^4H^3PbO^4, PbCl + 6\,Aq. = 5{,}21\,Cl$). Carius.

Essigsaures Thalliumoxyd. $C^4H^3TlO^4$. — Krystallisirt aus Wasser schwierig in zerfliesslichen Warzen, aus kochendem Weingeist in seideglänzenden Nadeln. Kuhlmann (*Compt. rend.* 55, 607). De la Provostaye (*Compt. rend.* 55, 610).

Essigsaures Eisenoxydul. — Auf metallischem Eisen, welches einige Wochen in Essigsäure gelegen, hatten sich zwei- und eingliedrige Krystalle mit 4 At. Wasser abgesetzt. Marignac (*Liebig-Kopp* 1855, 502, mit näheren krystallogr. Angaben).

Essigsaures Eisenoxyd. — Zweifach. — Löst man 1 Th. durch Ammoniak gefälltes Eisenoxyd in 10 Th. Essigsäure von 30 Proc. bei 40—60° und verdampft die abgegossene Lösung bei 60—80°, so erhält man ein amorphes, in Wasser und Weingeist lösliches Salz, $Fe^2O^3, 2\,C^4H^3O^3, HO$. Oudemanns (*Chem. Centr.* 1858, 683).

Dreifach. — Eine concentrirte Lösung von dreifach-essigsaurem Eisenoxyd scheidet bei Winterkälte glänzende, dunkelrothe Blättchen, $Fe^2O^3, 3\,C^4H^3O^3 + 4\,Aq.$, ab, welche an der Luft zu einem ochergelben Pulver verwittern und darauf Essigsäure verlieren, in verschlossenen Gefässen aber zerfliessen. Wird jene Lösung im Vacuum oder bei niederer Temperatur an der Luft verdunstet, so hält der Rückstand auf 1 At. Fe^2O^3 1 At. Essigsäure. E. Mayer (*N. Jahrb. Pharm.* 6, 185).

Salpeter-essigsaures Eisenoxyd. — Versetzt man eine concentrirte siedende Auflösung von 1 At. essigsaurem Eisenoxydul in freier Essigsäure mit 2 At. Salpetersäure, so schiessen aus der dunkelrothen Flüssigkeit beim Erkalten blutrothe Krystalle an, welche nach dem Waschen mit Vinäther und Umkrystallisiren aus heissem Wasser rothe Nadeln von der Zusammensetzung $Fe^2O^3, NO^5, 2\,C^4H^3O^3 + 6\,Aq.$ bilden. Dieselben entstehen auch, wenn man Essigsäure in gelinder Wärme auf einfach-salpetersaures Eisenoxyd, Fe^2O^3, NO^5, einwirken lässt und die erhaltene Lösung nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure verdunstet. Die wässrige Lösung der Krystalle zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Eisenoxyd und gibt auf Zusatz von noch 1 At. Salpetersäure ein anderes körnig krystallinisches Salz. — Durch Behandlung von zweifach-salpetersaurem Eisenoxyd, $Fe^2O^3, 2\,NO^5$, mit Essigsäure erhält man kleine, meist gekreuzte Prismen, die wahrscheinlich $Fe^2O^3, 2\,NO^5, C^4H^3O^3 + 8\,Aq.$ sind. Scheurer-Kestner (*Bull. Soc. chim.* 1859, 17).

Essigsaures Kobaltoxydul. — Krystallisirt zwei- und eingliedrig mit 4 At. Wasser. Rammelsberg (Näheres: *Pogg.* 90, 25).

Essigsaures Uranoxyd-Kobaltoxydul. $C^4H^3CoO^4 + 2[C^4H^3(U^2O^2)O^4] + 7\,Aq.$ — Grünlich-braune, zwei- und zweigliedrige Krystalle.

halten im Mittel 53,02 Proc. U^2O^3, 6,40 CoO und 11,88 HO (Rechn. 53,18 U^2O^3, 6,92 CoO und 11,63 HO). WESELSKY (*Wien. Akad. Ber.* 30, 205).

Essigsaures Nickeloxydul. — Krystallisirt zwei- und eingliedrig mit 4 At. Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 90, 25). Krystallmess. von SCHABUS (*Liebig-Kopp* 1854, 434).

Essigs. Uranoxyd-Nickeloxydul. $C^4H^3NiO^4 + 2[C^4H^3(U^2O^2)O^4] + 7Aq.$ — Smaragdgrüne, zwei- und zweigliedrige Krystalle, die erst bei 180° völlig wasserfrei werden. Hält im Mittel 52,57 Proc. U^2O^3 und 11,60 HO (Rechn. 53,17 U^2O^3 und 11,63 HO). WESELSKY (*Wien. Akad. Ber.* 30, 205).

Essigsaures Kupferoxyd-Kali. $C^4H^3CuO^4 + 2C^4H^3KO^4 + 12Aq.$ — Schiesst aus der gemischten Lösung der einfachen Salze in intensiv blauen viergliedrigen Krystallen an. Hält 10,14—10,18 Proc. CuO und 23,26—23,54 KO. RAMMELSBERG (*Pogg.* 94, 507).

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk. — Krystallisirt viergliedrig. SCHABUS (Näheres: *Wien. Akad. Ber.* 1850, 59).

Essigsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. — Beim Schütteln von wässrigem essigsaurem Ammoniak mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd entstehen Krystalle, deren Lösung in kaltem Wasser beim freiwilligen Verdunsten rechtwinklige Tafeln, $C^4H^3HgO^4 + NH^3 + HO$, absetzt. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Weingeist. Zersetzen sich allmälig an der Luft. HIRZEL (*Zeitschr. Pharm.* 1851, 2).

Schwefelquecksilber-essigsaures Quecksilberoxyd. $HgS, C^4H^3HgO^4$. — Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd mit Hydrothionwasser, so entsteht bei starkem Ueberschuss des ersteren ein weisser oder grauer, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung. Zur Darstellung trägt man zweckmässiger frisch gefälltes, feuchtes Schwefelquecksilber so lange in kleinen Antheilen in eine erwärmte Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd ein, als es darin noch weiss und krystallinisch wird. Man wäscht mit Weingeist und trocknet zwischen Fliesspapier. — Mikroskopische, rechtwinklige Täfelchen, welche sich in 12 Th. warmem Wasser und beinahe gar nicht in Weingeist lösen. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber und basisch-essigsaures Quecksilberoxyd ab. Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen daraus weisses 2HgS, HgCl. Ganz entsprechend verhalten sich lösliche Jod- und Brommetalle, sowie die salpetersauren und schwefelsauren Alkalien. PALM (*Russ. Ph. Zeitschr.* 1862, 120 und 149).

Essigsaures Silberoxyd. — Bei Einwirkung von Bromdampf entstehen Bromsilber, Kohlensäure und ein bromhaltiges Gas, wahrscheinlich Bromformafer. BORODINE (*Bull. soc. chim.* 1861, 252).

Essigsaures Quadrimethylstiboniumoxyd. — Die durch Behandeln von wässrigem Jodquadrimethylstibonium mit essigsaurem Silberoxyd entstehende Lösung zersetzt sich beim Eindampfen und

hinterlässt eine dickliche, dunkle, nur unvollkommen krystallinische Masse. LANDOLT (*Ann. Pharm.* 84, 44).

Essigsaures Stannmethyloxyd. $(C^2H^3)SnO, C^4H^3O^3$. — Durchsichtige, farblose Prismen, die beim Erhitzen zum Theil unzersetzt zu dünnen Nadeln sublimiren. Halten 26,75 Proc. C und 4,62 H (Rechn. 27,07 C und 4,51 H). CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5).

Essigsaures Stannsesquimethyloxyd. $(C^2H^3)^3Sn^2O, C^4H^3O^3$. — Schöne, unzersetzt sublimirbare Prismen. Leicht in Weingeist und Vinäther, schwerer in Wasser löslich. Halten 26,75 Proc. C und 5,54 H (Rechn. 27,02 C und 5,40 H). CAHOURS.

Schwefelvinafer. $C^4H^5S = C^4H^4, HS$. (IV. 664.)

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2$ der Typentheorie.

Darstellung. 4. Man destillirt weingeistiges Einfach-Schwefelkalium mit weinschwefelsaurem Kali. HOBSON (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 56).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,8367 bei 0° und Siedepunkt 91° bei 0,7595 Meter Luftdruck. PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 199).

Zersetzungen. Bei Einwirkung von *Chlor* auf erkälteten Schwefelvinafer entsteht Bichlorschwefelvinafer. Wird während der Einwirkung nicht gekühlt, so bilden sich Tri- und Quadrichlorschwefelvinafer. Unter Mitwirkung des directen Sonnenlichts entsteht ausser diesen Verbindungen auch eine bei 185—200° siedende, dunkelgelbe Flüssigkeit, wahrscheinlich C^4Cl^5S, neben weissen Krystallen von Anderthalb-Chlorkohlenstoff. RICHE (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283). — Leitet man bei Abschluss von Luft und Licht Chlorgas ein, so entsteht unter starker, bisweilen bis zur Entzündung sich steigernder Erhitzung und Abscheidung von etwas Schwefel Chlorvinafer. Bei sehr raschem Einleiten wird auch $C^4H^4Cl^2$ und Chlorschwefel gebildet. PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 199).

Verbindungen. *Schwefelvinafer-Chlorquecksilber.* $C^4H^5S,HgCl$. — Tröpfelt man zu wässrigem Einfach-Chlorquecksilber reinen, oder in Weingeist oder Vinäther gelösten Schwefelvinafer, so scheiden sich beim Umschütteln feine Nadeln ab, die man aus Vinäther umkrystallisirt. — Farblose, zwei- und eingliedrige, stark Licht brechende Krystalle. Schwerer als Wasser, bei 90° zu einer farblosen, krystallinisch wieder erstarrenden Flüssigkeit schmelzend und von unangenehmem Geruch. LOIR (*Compt. rend.* 36, 1095).

			LOIR
4 C	24	13,33	12,68
5 H	5	2,79	3,06
S	16	8,85	8,43
Cl	35,5	19,67	19,84
Hg	100	55,36	55,68
$C^4H^5S,HgCl$	180,5	100,00	

Die Krystalle verlieren an der *Luft* Schwefelvinafer und werden undurchsichtig. — Beim *Erhitzen* geben sie metallisches Quecksilber, übelriechende, entzündliche Dämpfe und einen kohligen Rückstand.

— *Hydrothion* zerlegt unter Bildung von Schwefelquecksilber und Salzsäure. — *Salpetersäure* zersetzt schon in der Kälte, *Schwefelsäure* beim Kochen. — *Kali* und *Kalk* färben gelb, *Ammoniak* fällt aus der ätherischen Lösung Chlorquecksilber-Amidquecksilber. LOIR.

Schwefelvinafer-Jodquecksilber. C^4H^5S, HgJ. — Entsteht beim Erhitzen von Schwefelvinafer-Chlorquecksilber mit Jodvinafer und Weingeist oder von fein gepulvertem Schwefelquecksilber mit Jodvinafer und Weingeist während einiger Stunden auf 100°. Die erhaltene schwefelgelbe Verbindung wird aus kochendem Weingeist umkrystallirt. Schmilzt bei 110° und wird über 180° zu Schwefelvinafer und Jodquecksilber zersetzt. Löst sich auch in kochendem Weingeist nur wenig. LOIR (*Compt. rend.* 46, 1280).

			LOIR
4 C	24	8,8	8,25
5 H	5	1,8	2,50
S	16	5,9	6,40
J	127	46,8	47,90
Hg	100	36,7	35,75
C^4H^5S, HgJ	272	100,0	

Schwefelvinafer-Chlorplatin. $2(C^4H^5S), PtCl^2$. — Wird wie die Chlorquecksilber-Verbindung erhalten, und gleicht ihr in den Eigenschaften und dem Verhalten. Schmilzt bei 108°. Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit grüner, stark russender Flamme unter Zurücklassung von metallischem Platin. LOIR (*Compt. rend.* 36, 1095).

			LOIR
8 C	48	13,33	12,68
10 H	10	2,79	3,06
2 S	32	8,85	8,43
2 Cl	71	19,67	19,84
Pt	98,7	55,36	55,68
$2(C^4H^5S), PtCl^2$	259,7	100,00	

Mercaptan. $C^4H^6S^2 = C^4H^4, H^2S^2$. (IV. 665.)

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2$ der Typentheorie.

Bildung. 5. Beim Erhitzen von weingeistigem Einfach-Schwefelkalium mit Essigvinester. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 118, 90).

Darstellung. 4. Man destillirt eine nicht zu verdünnte Lösung von weinschwefelsaurem Natron mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium. CARIUS (*Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren,* 1861, 27).

Zersetzungen. 5. *Vitriolöl* zersetzt unter Bildung von Zweifach-Schwefeläthyl, schwefliger Säure und Wasser. $C^4H^6S^2 + SO^3,HO = C^4H^5S^2 + SO^2 + 2HO$. ERLENMEYER und LISENKO (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1861, 660). — 6. Tröpfelt man *Bromsalpetersäure* (NO^2Br^3) zu stark gekühltem und mit seinem 3 — 4fachen Volum Aether verdünntem Mercaptan, so entsteht ein krystallinischer Absatz von Hydrobrom-Ammoniak und eine rothe Flüssigkeit, ein Gemenge von Zweifach-Schwefeläthyl und einer nicht im reinen Zustande

zu erhaltenden Verbindung, welche beim Erwärmen mit Mercaptan vollständig zu Zweifach-Schwefeläthyl und Hydrobrom-Ammoniak zersetzt wird. LISENKO (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1861, 674).

Verbindungen. Chlorquecksilber-Mercaptum-Quecksilber.—Weingeistiges Mercaptan gibt mit Einfach-Chlorquecksilber einen voluminösen Niederschlag, der sich allmälig in Blättchen verwandelt und aus kochend gesättigter weingeistiger Lösung in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt. DEBUS (*Ann. Pharm.* 72, 1.)

			DEBUS, Mittel
4 C	24	8,09	8,36
5 H	5	1,68	1,68
2 S	32	10,79	12,08
Cl	35,5	11,97	11,90
2 Hg	200	67,47	66,74
$HgCl, C^4H^5HgS^2$	296,5	100,00	100,76

Bleibt bei 160° unverändert und zersetzt sich erst bei etwas höherer Temperatur. Salpetersäure wirkt wenig ein. Beim Eindampfen mit Kali wird nur ein kleiner Theil unter Abscheidung von Quecksilberoxyd zersetzt. — Löst sich schwer in Wasser, Weingeist und Vinäther. DEBUS.

Thialöl. $C^4H^5S^2$. (IV. 674.)

Bildung. 4. Bei Einwirkung von Vitriolöl auf abgekühltes Mercaptan (siehe oben). ERLENMEYER und LISENKO (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1861, 660). — 5. Bei Behandlung von Mercaptum-Natrium mit Jod. $C^4H^5NaS^2 + J = C^4H^5S^2 + NaJ$. KEKULÉ und LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 123, 273).

Zersetzungen. Zu 4. Bei Behandlung mit *Salpetersäure* entsteht weinschweflige Säure. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 65, 251).

Zweifach-Schwefelvine. C^4H^4, S^2. (IV. 677.)

Der beim Versetzen von weingeistigem Einfach-Schwefelkalium mit Zweifach-Bromvine in kurzer Zeit sich ausscheidende weisse, voluminöse, amorphe Niederschlag ist nach dem Waschen und Trocknen nicht Zweifach-Schwefelvine, sondern er enthält ausser den Bestandtheilen des letzteren auch Brom in wechselnder Menge und zwar 12—18 Procent davon. CRAFTS (*Ann. Pharm.* 128, 220). — Der Bromgehalt sinkt, wenn man Zweifach-Bromvine mit einem Ueberschuss von weingeistigem, frisch bereiteten, krystallisirtem Einfach-Schwefelnatrium eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt, das ausgeschiedene lockere Product erst mit Weingeist, dann mit Wasser auskocht, schliesslich mit heissem Weingeist vollständig auswäscht und bei 100° trocknet, auf 7—6 Procent oder noch weniger herab. Ganz ähnlich aber verhält es sich auch mit dem mittelst Zweifach-Chlorvine bereiteten Product. Dasselbe ist stets chlorhaltig und unterscheidet sich von dem Körper, welchen CRAFTS beschreibt in nichts Anderem, als darin, dass es Chlor enthält, wo in letzterem Brom vorhanden ist. *Beide* liefern beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelkohlenstoff Biäthylensulfür (siehe unten), in reichlicher Menge. HUS. (Man vergleiche CRAFTS, (*Ann. Pharm.* 128, 224), der darüber abweichende Angaben macht).

Schwefeläthyliden. C^4H^4, S^2. (IV. 677.)

Weidenbusch (1848). *N. Ann. Chim. Phys.* 26, 152; *Ann. Pharm.* 66, 152; *J. pr. Chem.* 46, 252; *Chem. Centr.* 1848, 852; *Chem. Gaz.* 1849, 34.

Acetylmercaptan, Weidenbusch. *Sulfaldehyd.*

Bildung und Darstellung. Sättigt man ein Gemisch von Aldehyd und Wasser mit Hydrothiongas, so setzt sich ein farbloses, dickes Oel ab, welches $C^{12}H^{13}S^7 = 3\,C^4H^4S^2 + HS$ ist. Dieses verwandelt sich auf Zusatz von einem oder einigen Tropfen Vitriolöl, oder beim Einleiten von sehr wenig Salzsäure oder Chlorgas (oder bei längerem Erhitzen auf 180°, oder beim Stehen mit Wasser an der Luft oder für sich unter einer Glasglocke über Schwefelsäure) unter Entwicklung von Hydrothiongas in eine weisse Krystallmasse, die man aus Weingeist oder Vinäther umkrystallisirt. Weidenbusch.

Eigenschhften. Blendend weisse, glänzende, zwei- und zweigliedrige Nadeln. (Nähere krystallograph. Ang. von Friedel: *Ann. Pharm.* 124, 114). Beginnen schon bei 45° zu schneeflockigen, lockeren Massen zu sublimiren. Weidenbusch. Schmelzen bei etwa 95°. Das Sieden beginnt bei 205° unter allmäliger Erhöhung des Siedepunkts auf 260°, wobei theilweise Zersetzung stattfindet. Crafts (*Ann. Pharm.* 124, 114).

			Weidenbusch, Mittel
4 C	24	40,00	39,54
4 H	4	6,67	6,98
2 S	32	53,33	53,23
$C^4H^4S^2$	60	100,00	

Zersetzungen. Salpetersäure zersetzt unter Aufbrausen in noch nicht näher untersuchter Weise. — Ammoniak und Kali sind ohne Einwirkung. Weidenbusch.

Verbindungen. In *Wasser* fast unlöslich, leicht löslich in *Weingeist*, *Vinäther* und *Schwefelkohlenstoff.*

Salpetersaures Silberoxyd-Schwefeläthyliden. — Versetzt man die weingeistige Lösung mit weingeistigem salpetersaurem Silberoxyd und erhitzt darauf den entstandenen dicken, weissen, bald dunkler werdenden Niederschlag mit der Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich Schwefelsilber ab, und aus dem heiss bereiteten Filtrat krystallisiren perlglänzende, fast quadratische (Hus.) Flittern, die nach dem Trocknen ein weisses, im Lichte sich dunkler färbendes Krystallpulver bilden. Weidenbusch.

			Weidenbusch, Mittel
12 C	72	13,84	13,51
12 H	12	2,31	2,61
6 S	96	18,46	18,40
2 AgO	232	44,63	44,68
2 NO^5	108	20,76	20,87
$4C^4H^4S^2 + 2(AgO,NO^5)$	520	100,00	

Beim *Erhitzen* verpufft die Verbindung unter Entwicklung von salpetriger Säure. Weidenbusch. Husemann (*Ann. Pharm.* 126, 287). — Beim Erhitzen mit *Alkalien* wird Schwefeläthyliden verflüchtigt.

— Die *wässrige* Lösung scheidet beim Eindampfen Schwefelsilber ab. — Absoluter *Weingeist* löst nur in der Siedhitze, kalter um so reichlicher, je wasserhaltiger er ist. WEIDENBUSCH.

* Thiacetsäure. C^4H^4, S^2O^2. (IV. 678.)

KEKULÉ (1854). *Ann. Pharm.* 90, 309; *J. pr. Chem.* 62, 461; *Chem. Centr.* 1854, 502; *N. Phil. Mag. J.* 7, 518; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 240.

JACQUEMIN und VOSSELMANN. *Compt. rend.* 49, 371; *Chim. pure* 1, 589.

C. ULRICH. *Ann. Pharm.* 109, 272; *Chem. Centr.* 1859, 550; *J. pr. Chem.* 77, 362; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 236.

KEKULÉ und LINNEMANN. *Ann. Pharm.* 123, 378.

Acetoxylsulfhydrat.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Eisessig. $5 C^4H^4O^4 + 2 PS^5 = 5 C^4H^4S^2O^2 + 2 PO^5$. KEKULÉ. — 2. Bei Einwirkung von Chloracetyl auf Hydrothion-Schwefelkalium. $C^4H^3ClO^2 + KS, HS = KCl + C^4H^4S^2O^2$. JACQUEMIN und VOSSELMANN.

Darstellung. Man mengt fein gepulverten Fünffach-Schwefelphosphor mit der erforderlichen Menge Eisessig in einer geräumigen, mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr verbundenen Retorte, destillirt nach etwa zweistündigem gelindem Erwärmen und scheidet aus dem Destillat den bei 95° siedenden Antheil durch fractionirte Destillation ab. Die Ausbeute beträgt etwa $^1/_5$ vom Gewicht der angewandten Essigsäure. ULRICH. — Es ist unzweckmässig bei der Darstellung der Thiacetsäure wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit längere Zeit mit aufsteigendem Kühlrohr zu erhitzen. Man erwärmt das Gemenge von 300 Th. Fünffach-Schwefelphosphor und 108 Th. Essigsäurehydrat in einer das Doppelte fassenden Retorte bis zum Beginn der Einwirkung, entfernt darauf das Feuer, sammelt das freiwillig Ueberdestillirende und rectificirt. Die Ausbeute beträgt über ein Drittel vom Gewicht der Essigsäure. KEKULÉ und LINNEMANN.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,074 bei 10°. ULRICH. Siedet bei 93°. KEKULÉ. Wird bei — 17° noch nicht fest. Dampfdichte 2,465. ULRICH. Riecht unangenehm stechend, an Hydrothion und Essigsäure erinnernd. KEKULÉ.

			KEKULÉ		Maass	Dichte
4 C	24	31,58	—	C-Dampf	4	1,6640
4 H	4	5,26	—	H-Gas	4	0,2772
2 S	32	42,10	41,30	S-Dampf	1	2,2186
2 O	16	21,06	—	O-Gas	1	1,1093
$C^4H^4S^2O^2$	76	100,00		Thiacetsäure-Dampf	2	5,2691
					1	2,6345

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* auf 180° in Schwefel, Hydrothion und ein nur etwa 6 Proc. S enthaltendes flüssiges Product. ULRICH. — 2. Concentrirte *Schwefelsäure* zerlegt unter starker Wärmeentwicklung, Entbindung von Hydrothion und schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel. ULRICH. — 3. Bei Einwirkung von *Jod* auf die Salze der Alkalien und alkalischen Erden entsteht

Jodmetall und Acetylbisulfid. $2C^4H^3KS^2O^2 + 2J = 2KJ + (C^4H^3O^2)^2S^4$. Kekulé und Linnemann. — 4. *Chlorgas* zerlegt unter Bildung von Chlorschwefel, Salzsäure und Chloracetyl. Ulrich. — 5. Bei Einwirkung von *Fünffach-Chlorphosphor* entstehen Chlorschwefelphosphor, Chloracetyl und Salzsäure. $C^4H^4S^2O^2 + PCl^5 = PS^2Cl^3 + HCl + C^4H^3ClO^2$. Kekulé. — 6. Concentrirte *Salpetersäure* zersetzt in der Wärme unter Explosion. Kekulè. Ulrich.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser*, besonders warmem, leichter in *Weingeist.* — Die *Salze* werden durch Auflösen der Metalloxyde in der freien Säure, oder aus dem Barytsalz mit Hülfe der schwefelsauren Metalloxyde dargestellt. Sie sind weit unbeständiger als die essigsauren Salze und können alle aus Wasser oder Weingeist krystallisirt werden.

Thiacetsaures Ammoniak. — Man leitet trocknes Ammoniakgas in möglichst entwässerte Thiacetsäure. Kleine, weisse, sehr zerfliessliche Krystalle. Ulrich.

Thiacetsaures Kali. $C^4H^3KS^2O^2$. — Die beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Wasserbade sich ausscheidenden kleinen, farblosen Krystalle werden durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren gereinigt. Ist noch bei 100° beständig und leicht löslich in Wasser und Weingeist. Hält 27,60 Proc. S und 34,25 Proc. K (Rechn. 28,02 Proc. S und 34,21 Proc. K). Ulrich.

Thiacetsaures Natron. $C^4H^3NaS^2O^2 + Aq$. — Kleine, farb- und geruchlose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle. Hält 21,62 Proc. Na (Rechn. 21,49 Proc. Na). Ulrich.

Thiacetsaurer Baryt. $C^4H^3BaS^2O^2 + Aq$. — Farblose, zwei- und zweigliedrige Krystalle. Verlieren bei 100° nur einen Theil des Krystallwassers. Löslich in Wasser und Weingeist. Ulrich.

			Ulrich
4 C	24	14,06	13,71
6 H	6	3,51	3,42
2 S	32	18,75	—
5 O	40	23,47	—
Ba	68,6	40,21	39,86
$C^4H^3BaS^2O^2 + 3Aq$	170,6	100,00	

Thiacetsaurer Strontian. $C^4H^3SrS^2O^2 + 2Aq$. — Farblose, zwei- und zweigliedrige Krystalle. Bei 120° noch beständig. Halten 31,67 Proc. Sr (Rechn. 32,01 Proc. Sr). Ulrich.

Thiacetsaurer Kalk. $C^4H^3CaS^2O^2 + 2Aq$. — Kleine, farblose, bei 100° wasserfrei werdende Krystalle. Halten 17,67 Proc. Ca (Rechn. 17,69 Proc. Ca). Ulrich.

Thiacetsaure Bittererde. — Unkrystallinische, zähe, zerfliessliche Masse. Ulrich.

Thiacetsaures Bleioxyd. $C^4H^3PbS^2O^2$. — Feine, farblose, seideglänzende Nadeln. Zersetzen sich sowohl trocken als in Lösung rasch unter Abscheidung von Schwefelblei. Löslich in Wasser und Weingeist. Halten 58,8 Proc. Pb (Rechn. 58,0 Pb). Kekulé.

Das *Kupferoxyd-, Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd-* und *Silberoxydsalz* zersetzen sich so rasch unter Bildung von Schwefelmetall, dass sie nicht dargestellt werden können. Ulrich.

Selenvinafer. $C^4H^5Se = C^4H^4, HSe$. (IV. 678.)

Joy. *Ann. Pharm.* 86, 35; *Chem. Centr.* 1853, 847; *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 342.

Eigenschaften. Klare, blassgelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich, von höchst unangenehmem Geruch.

Verbindungen. Jod-Selenäthyl. C^4H^5SeJ. — Scheidet sich, wenn man die unter Entwicklung von Stickoxyd entstehende Auflösung von Selenfinafer in erwärmter, mässig starker Salpetersäure, welche vielleicht salpetersaures Selenäthyloxyd enthält, mit Hydriodsäure vermischt, als schwarze, halb metallisch glänzende, in Wasser untersinkende, geruchlose Flüssigkeit ab.

Brom-Selenäthyl. C^4H^5SeBr. — Die Darstellung entspricht der d. vorst. Verb. Citrongelbes Oel.

Chlor-Selenäthyl. C^4H^5SeCl. — Darstellung wie oben. Klare, blassgelbe, in Wasser untersinkende, geruchlose Flüssigkeit. Etwas löslich in Wasser und Salzsäure. Hält 33,87 Proc. Cl (Rechn. 34,9 Proc. Cl). — Bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit, aus der es sich abschied, entstehen auf der Grenze farblose, scharfe Krystalle, welche 13,68 Proc. C, 4,298 Proc. H und 20,65 Proc. Cl halten, aber nicht näher untersucht sind.

Chlorselenäthyl-Selenäthyloxyd. $C^4H^5SeO + C^4H^5SeCl$. — Krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Chlorselenäthyl in wässrigem Ammoniak zugleich mit Salmiak, von dem es durch absoluten Weingeist getrennt wird. — Glänzende, farblose, meistens sternförmig gruppirte Würfel. — Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung Chlorselenäthyl, schweflige Säure ein übelriechendes flüssiges Gemenge von Selenvinafer und Chlorselenäthyl. Joy.

Jodvinafer. $C^4H^5J = C^4H^4, HJ$. (IV. 680.)

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\J\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Bildung. Bei 50stündigem Erhitzen von Vinegas mit Hydriodsäuregas im zugeschmolzenen Kolben auf 100°. Berthelot (*Compt. rend.* 50, 612).

Darstellung. Zu 2. Passende Gewichtsverhältnisse sind nach Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385): 630 Th. Jod, 290 Th. absoluten oder die entsprechende Menge wässrigen, aber nicht unter 85 Proc. haltenden Weingeists und die zur Lösung und Entfärbung des Jods erforderliche Menge Phosphor; nach Lautemann (*Ann. Pharm.* 113, 241): 500 Th. Jod, 500 Th. 95 proc. Weingeist und 50 Th. Phosphor; nach Hofmann (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 69): 1000 Th. Jod, 700 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew. und 50 Th. Phosphor.

5. Die Anwendung von *amorphem* Phosphor an Stelle des gewöhnlichen gewährt bedeutende Vortheile. Man übergiesst 30 Th. des ersteren mit 120 Th. absolutem Weingeist, trägt innerhalb einiger

Minuten 100 Th. Jod ein und destillirt sogleich. PERSONNE (*Compt. rend.* 52, 468). — Zweckmässiger wendet man auf 10 Th. des amorphen Phosphors 50 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gew. und 100 Th. trocknes Jod an und destillirt erst nach 24 Stunden. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung: $5\,C^4H^6O^2 + 5\,J + P = 5\,C^4H^5J + PO^5, 3\,HO + 2\,HO$. RIETH und BEILSTEIN (*Ann. Pharm.* 126, 250).

6. Man sättigt absoluten Weingeist unter starker Abkühlung mit trockner Salzsäure, setzt davon zu gepulvertem Jodkalium soviel, als zur Bildung von Chlorkalium erforderlich ist, und destillirt nach 24 Stunden den gebildeten Jodvinafer ab. DE VRIJ (*N. J. Pharm.* 31, 169).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,9755 bei 0°, PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 325), 1,9309 bei 15° (Wasser von 4° als Einheit), MENDELEJEF (*Compt. rend.* 51, 97). Siedepunkt 70° bei 0,7517 Met. Luftdruck, PIERRE, 71,3° bei 0,760 Met., ANDREWS (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 27). Spannung des Dampfes 41,95 Millimeter bei 0°, 69,20 bei 10°, 110,02 bei 20°, 169,07 bei 30°, 251,73 bei 40°, 364,00 bei 50°, 512,25 bei 60°. REGNAULT (*Compt. rend.* 59, 1063).

Zersetzungen. 8. Färbt sich im Sonnenlicht braun von ausgeschiedenem Jod. Wird dieses durch zeitweises Schütteln mit metallischem Quecksilber entfernt, so schreitet die Zersetzung fort, und es entsteht Aethyl, von dem ein Theil in Vinegas und Aethylwasserstoff zerfällt. FRANKLAND (*Ann. Pharm.* 77, 221). — 9. Bei stärkerem Erhitzen mit *Wasser*, *Weingeist*, sowie mit *Quecksilberoxyd* im zugeschmolzenen Rohr entsteht Vinäther. REYNOSO (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385). — 10. Beim Behandeln mit *Fünffach-Chlorphosphor* wird Salzsäure entwickelt und eine rothe, krystallinische, Jod und Phosphor haltende, aber noch nicht näher untersuchte Substanz gebildet. HÜBNER (*Ann. Pharm.* 120, 330). — 11. Beim Erhitzen mit *Ammoniak*, mit *Phosphormetallen*, sowie mit den Metallen *Magnium*, *Alumium*, *Arsen*, *Antimon*, *Wismuth*, *Zink* und *Zinn* und ihren Legirungen mit Natrium entstehen äthylhaltige Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors und der genannten Metalle von meist basischem Character. Vergl. weiter unten. — 12. Beim Erhitzen mit granulirtem *Kadmium* auf 120 bis 150° entsteht Jodkadmium und wahrscheinlich Aethyl. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 34). — Wird dünnes Kadmiumblech mit Jodvinafer und Vinäther 30 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 130—150° erhitzt und das entstandene Product destillirt, so geht bei 180—220° eine farblose Flüssigkeit über, welche an der Luft erst weisse, dann braune Dämpfe ausstösst und sich unter Bildung eines braunen Rauchs entzündet, durch Wasser unter Aufbrausen und Abscheidung eines weissen Niederschlags zersetzt wird und 36,8 Proc. Cd hält (Rechn. für C^4H^5Cd 65,82 Proc. Cd). Wahrscheinlich entsteht eine Verbindung von Jodkadmium mit Kadmiumäthyl, und letzteres wird beim Abdestilliren zum grossen Theil zersetzt WANKLYN (*Chem. Soc. Qu. J.* 9, 193). — 13. Beim Erhitzen mit *Einfach-Chlorquecksilber* in geschlossener Röhre auf 100° entsteht Jodquecksilber und Chlorvinafer. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 29, 247). — 14. Werden 1 1/2 Th. Jodvinafer einige Tage mit 1 Th. mit Wasser angeriebenem *Chlorquecksilber-Amid-*

quecksilber auf 100° erhitzt, so bilden sich goldgelbe Krystalle eines Doppelsalzes von Jodquadriäthylammonium mit Jod-Mercuroquadriäthylammonium, $C^{16}H^{20}NJ + C^{16}H^{19}HgNJ$, es entsteht ferner eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche nach dem Verdampfen des überschüssigen Jodvinafers und Auflösen in Aetherweingeist Doppelsalze von Jodquecksilber mit Hydriod-Aethylamin, -Biäthylamin und -Triäthylamin, sowie mit Jodquadriäthylammonium liefert, endlich eine farblose wässrige Lösung von Einfach-Chlorquecksilber, Salmiak und Chlorquecksilber-Hydrochloräthylamin. SONNENSCHEIN (*Ann. Pharm.* 101, 20). — 15. *Cyankalium*, *Cyanbaryum* und *Cyanquecksilber* bewirken bei 100—120°, *Cyansilber* und *Cyanblei* erst bei 160—180° Bildung von Jodmetall und Metacetonitril (Propionitril); *Cyanzink* scheint bei 140—160° nicht einzuwirken. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* 35, 205). — 16. Die meisten *Schwefelcyanmetalle* geben beim Erhitzen mit Jodvinafer Jodmetall und Schwefelcyanmethyl. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 297). — 17. Die *essigsauren und ameisensauren Salze* von *Kali*, *Baryt*, *Blei-*, *Quecksilber-* und *Silberoxyd* zersetzen sich mit Jodvinafer in zugeschmolzenen Röhren bei 200° in Jodmetall und Essig- resp. Ameisenvinester. SCHLAGDENHAUFFEN (*Compt. rend.* 48, 576).

18. *Natriumamalgam* zersetzt sich mit Jodvinafer in Jodnatrium und Aethylgas. Behandelt man aber damit ein Gemisch von 2 Th. Jodvinafer und 1 Th. Schwefelkohlenstoff und fügt nach beendigter Einwirkung Vinäther hinzu, so bleibt ein Rückstand von Jodnatrium, Schwefelnatrium und Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium, während das ätherische Filtrat eine eigenthümliche Verbindung enthält, welche sich, nachdem man auf Zusatz von Wasser den Ueberschuss vom angewandten Jodvinafer und Schwefelkohlenstoff, sowie den Vinäther im Wasserbade abdestillirt hat, beim Erkalten unter dem Wasser als gelbes Oel sammelt. Der bei 188° siedende Antheil desselben, welchen man am besten erhält, indem man das Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt und das zuerst Uebergehende entfernt, hat die Zusammensetzung $C^4H^5S^3$. Das spec. Gew. des Oels ist 1,012 bei 15° Es riecht durchdringend nach Knoblauch und Asafötida. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in allen Verhältnissen in Weingeist, Vinäther und Schwefelkohlenstoff. Es wird durch rauchende Salpetersäure, sowie durch Brom, Chlor und Chlorkalklösung mit Heftigkeit zersetzt. Natrium, Kali, Schwefelkalium und die meisten Metalloxyde und Metallsalze sind ohne Einwirkung. Beim Zusammentreffen mit weingeistigem Einfach-Chlorquecksilber entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in heissem Weingeist löst, beim Erkalten aber wieder abscheidet. Er hält im Mittel 5,33 Proc. S, 22,80 Proc. Cl und 66,71 Proc. Hg (Rechn. für $C^6H^5S^3, 6\,HgCl = $ 5,32 Proc. S, 23,61 Proc. Cl und 66,52 Proc. Hg) LÖWIG und SCHOLZ (*J. pr. Chem.* 79, 441).

19. Mit *Chlorjod* zersetzt sich Jodvinafer, wenn gleiche Atome allmälig zusammen gebracht werden, in Chlorvinafer, der stürmisch entwickelt wird, und zurückbleibendes Jod. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 123, 123).

Zweifach-Jodvine. C^4H^4, J^2. (IV. 681).

Zersetzungen. 9. Fein gekörntes *Zink* und metallisches *Quecksilber* zersetzen schon bei gewönlicher Temperatur und bei Ausschluss des Lichts unter Bildung von Jodmetall und Vinegas. *Natrium* und *Arsen* verhalten sich ähnlich. WANKLYN und THANN (*Ann. Pharm.* 112, 201). — 10. Bei mehrstündigem Erhitzen mit wässrigem *Einfach-Chlorquecksilber* auf 140° entstehen Jodquecksilber und Chlorvine (Chloracetyl, Chloraldehyden). $C^4H^4J^2 + 2\,HgCl = C^4H^3Cl + HCl + 2\,HgJ$. SCHLAGDENHAFFEN (*N. J. Pharm.* 29, 247). — 11. Beim Erhitzen mit *essigsaurem Silber* wird Essig-Glycolester gebildet. WURTZ (*Compt. rend.* 43, 199). — 12. Wird Zweifach-Jodvine mit *oxalsaurem Silber* unter Steinöl erhitzt, so entstehen Jodsilber, Vinegas und Kohlensäure. $C^4H^4J^2 + C^4Ag^2O^8 = 2\,AgJ + C^4H^4 + 4\,CO^2$. GOLOWKINSKY (*Ann. Pharm.* 111, 252). — 13. Beim Schütteln mit wässrigem *Chlorjod* entsteht Chlorjodvine. SIMPSON (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 590). — Vermischt man trocknes Zweifach-Jodvine und trocknes Chlorjod allmälig zu gleichen Atomen, so bildet sich neben freiem Jod nur Zweifach-Chlorvine. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 123, 123). — 14. Bei 50stündigem Erhitzen mit *Wasser* im zugeschmolzenen Rohr auf 275° erfolgt Zersetzung unter Bildung von Aethylwasserstoff, Kohlensäure und Jod. $7\,C^4H^4J^2 + 8\,HO = 6\,C^4H^6 + 4\,CO^2 + 14J$. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 1846, 3, 211).

Bromvinafer. $C^4H^5Br = C^4H^4, HBr$. (IV. 684.)

Darstellung. 3. Man destillirt 4 Th. gepulvertes Bromkalium mit 5 Th. einer Mischung aus 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. 96proc. Weingeist. DE VRIJ (*N. J. Pharm.* 31, 169). — 4. Man übergiesst 40 Th. amorphen Phosphor in einer Retorte mit 150—160 Th. wasserfreien Weingeists, verbindet mit gut gekühlter Vorlage, lässt durch eine nach oben gebogene Spitze 100 Th. Brom zufliessen und destillirt. PERSONNE (*Compt. rend.* 52, 468).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,4733 bei 0°, PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 325), 1,4189 bei 15°, MENDELEJEF (*Compt. rend.* 51, 97). Siedepunkt 40,7° bei 0,757 Met. Druck. PIERRE. Spannung des Dampfes: 380,30 Millimeter bei 20°, 559,81 bei 30°, 799,35 bei 40°, 1111,65 bei 50°, 1510,69 bei 60°, 2011,57 bei 70°, 2630,45 bei 80°, 3384,22 bei 90°, 4290,33 bei 100°, 5366,67 bei 110°, 6631,08 bei 120°, 8101,15 bei 130°, 9793,86 bei 140°. REGNAULT (*Compt. rend.* 50, 1063). — Wirkt betäubend wie Chloroform. ROBIN (*Compt. rend.* 32, 649).

Zersetzungen. 3. Erhitzt man mit *Brom* im zugeschmolzenen Rohr auf 170°, so entstehen Bibromvinafer und Tribromvinafer. Ersterer ist nur isomer mit Zweifach-Bromvine, letzterer aber mit dem einfach gebromten Zweifach-Bromvine identisch. CAVENTOU (*Compt. rend.* 52, 1330). — 4. Weingeistiges, wie wässriges *Kali* zersetzt unter Bildung von Vinäther. BERTHELOT (*N. J. Pharm.* 26, 25 und 29, 247). — 5. Beim Erhitzen mit *Wasser*, *Weingeist* oder *Quecksilberoxyd* wird Vinäther gebildet. REYNOSO (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385).

* Bibromvinafer. $C^4H^4Br^2$. (IV. 684.)

CAVENTOU (1861). *Compt. rend.* 52, 1330; *Ann. Pharm.* 120, 322.

Monobromäthylbromür $= \left.\begin{matrix}C^4H^4Br\\Br\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Man erhitzt Bromvinafer mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 170°, destillirt das Product und fängt den bei 110—112° übergehenden Antheil gesondert auf. — Farblose Flüssigkeit von 2,135 spec. Gew. bei 0°. — Bei zweitägigem Erhitzen mit weingeistigem *essigsaurem Kali* entsteht Bromkalium und Einfach-Essigglycolester. CAVENTOU. — Erhitzt man mit *Wasser* auf 150—160° im zugeschmolzenen Rohr, so werden Aldehyd, Hydrobromsäure und ein dem Aldehydharz gleichendes Harz gebildet. CARIUS (*Ann. Pharm.* 131, 176).

Zweifach-Bromvine. C^4H^4, Br^2. (IV. 684.)

Darstellung. Man füllt eine 2—3 Liter fassende Flasche, welche mit einem Kork versehen ist, durch den ein mittelst eines Caoutchoucschlauchs mit dem das Vinegas enthaltenden Gasometer in Verbindung stehendes Glasrohr bis beinahe an den Boden hinabgeführt ist, mit Vinegas, giesst rasch 100—130 Grm. Brom und ebensoviel Wasser ein und leitet unter Schütteln neues Vinegas zu, bis die Absorption nachlässt. Nach Zusatz einer neuen Menge Brom wird die Operation in derselben Weise weiter geführt. HOFMANN (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 67).

Eigenschaften. Spec. Gew. 2,1629 bei 20,8°. PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 5). Siedep. 132,6° bei 0,7569 Met. Druck. PIERRE.

Zersetzungen. Zu 4. Beim Behandeln mit weingeistigem *Kali* entsteht ausser Bromacetyl (C^4H^3Br) auch Acetylen. $C^4H^3Br - HBr = C^4H^2$. SAWITSH (*Compt. rend.* 52, 157). — 4a. Erhitzt man mit *Wasser* im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160°, so wird Aldehyd gebildet neben Hydrobromsäure und einem dem Aldehydharz gleichenden Product. CARIUS (*Ann. Pharm.* 131, 173). — 5. Bei längerem Erhitzen mit *Wasser* und *Jodkalium* tritt ein hauptsächlich aus Aethylwasserstoff bestehendes Gas auf. Beim Erhitzen mit *Kupfer*, *Jodkalium* und *Wasser* wird vorzugsweise Vinegas gebildet. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 48). — 6. Bei Einwirkung von weingeistigem Zweifach-Bromvine auf *Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium* entsteht Schwefelkohlenstoff-Schwefelvine, $C^4H^4S^2, 2\,CS^2$. HUSEMANN (*Ann. Pharm.* 123, 83). — 7. Beim Erhitzen mit *Cyankalium* wird Zweifach-Cyanvine gebildet. SIMPSON (*Lond. R. Soc. Proc.* 10, 574). — 8. Bei zweitägigem Erhitzen mit *essigsaurem Kali* und *Weingeist* auf 100° entstehen Bromkalium und Einfach-Essigglycolester. ATKINSON (*N. Phil. Mag. J.* 16, 433). — 9. Ueber die bei Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf *Ammoniak*, sowie auf verschiedene Stickstoff- und Phosphorbasen entstehenden Verbindungen vergl. diese weiter unten.

* Bromäthyliden. $C^4H^4Br^2$. (IV. 686.)

WURTZ und FRAPOLLI (1858). *Compt. rend.* 47, 418; *Ann. Pharm.* 108, 223; *Chem. Centr.* 1858, 757.

Man leitet Aldehyddämpfe zu kalt gehaltenem Fünffach-Bromphosphor und trägt darauf in das entstandene Gemenge von Phos-

phoroxybromid und Bromäthyliden allmälig Eisstückchen ein. Ersteres wird durch das schmelzende Eis zersetzt und gelöst, während letzteres sich als gelbe, schwere, in Wasser unlösliche, aber damit schon bei geringer Temperaturerhöhung unter Freiwerden von Hydrobromsäure sich zersetzende Flüssigkeit abscheidet — Bei Einwirkung von Bromäthyliden auf Aethyloxyd-Natron entsteht Acetal. WURTZ und FRAPOLLI.

Lässt man Bromäthyliden bei 100° auf oxalsaures Silber (unter Steinöl oder Benzin, oder in zugeschmolzenen Röhren unter Vinäther) einwirken, so wird ausser Bromsilber, Oxalsäure und Aldehyd auch ein dem Aldehyd polymeres, zwischen 60—83° destillirendes Oel gebildet. Es ist leichter als Wasser, in Wasser etwas löslich und daraus durch Chlorcalcium wieder abscheidbar, von scharfem Geruch. Das bei 60—75° Uebergegangene hält 55,23 C und 10,51 H, das bei 75—83° Destillirende 53,53 C und 9,20 H (Rechn. für $C^{2n}H^{2n}O^n$ = 54,54 C und 9,09 H). MORKOWNIKOFF (*Ann. Pharm.* 115, 327).

Wird Bromäthyliden (noch gemengt mit dem Phosphoroxybromid) einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, so verwandelt es sich in Zweifach-Bromvine. CARIUS (*Ann. Pharm.* 131, 177).

Chlorvinafer. $C^4H^5Cl = C^4H^4, HCl$. (IV. 686.)

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,9214 bei 0°, PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 325). Siedepunkt 11° bei 0,758 Meter Druck, PIERRE. Spannung des Dampfes: 110,24 Millim. bei —30°, 187,55 bei —20°, 302,09 bei —10°, 465,18 bei 0°, 691,11 bei 10°, 996,23 bei 20°, 1398,99 bei 30°, 1619,58 bei 40°, 2579,40 bei 50°. 3400,54 bei 60°, 4405,03 bei 70°, 5614,11 bei 80°, 7047,51 bei 90°, 8722,76 bei 100°. REGNAULT (*Compt. rend.* 50, 1063).

Zersetzungen. Zu 5. Beim Zusammentreffen mit *wasserfreier Schwefelsäure* entsteht Chloräthylschwefelsäure, $C^4H^5Cl, 2\,SO^3$. WILLIAMSON (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 97). — Zu 7. Beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 100° wird salzsaures Aethylamin neben etwas salzsaurem Biäthylamin und Chlorquadriäthylammonium gebildet. GROWES (*Chem. News* 1, 170).

Bichlorvinafer. $C^4H^4Cl^2$. (IV. 693.)

Monochloräthylchlorür = $\left.\begin{matrix}C^4H^4Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Zersetzungen. Bei Behandlung mit *Aethyloxyd-Natron* entsteht Chloracetyl, C^4H^3Cl, und wenig Acetal. — Beim Erhitzen mit *weingeistigem essigsaurem Kali* oder mit *weingeistigem Ammoniak* im zugeschmolzenen Rohr wird gleichfalls Chloracetyl und Salzsäure gebildet. Leitet man *Chlor* ein unter Mitwirkung des Sonnenlichts, so entstehen rasch Krystalle von Anderthalb-Chlorkohlenstoff. BEILSTEIN (*Compt. rend.* 49, 134). — Der von GEUTHER (*Ann. Pharm* 105, 321) und WURTZ (*Compt. rend.* 47, 418) durch Behandlung von Aldehyd mit Fünf-

fach-Chlorphosphor erhalten und von Letzterem als *Chloräthyliden* bezeichnete Körper ist nach BEILSTEIN identisch mit dem Bichlorvinafer. Nach GEUTHER ist das spec. Gew. des Chloräthylidens 1,189 bei 4,3° und der Siedepunkt 60° (58° WURTZ).

Zweifach-Chlorvine oder Oel des ölerzeugenden Gases. $C^4H^4Cl^2$. (IV. 694.)

Bildung. Bildet sich auch bei Behandlung von kalt gehaltenem Glycolalkohol mit Fünffach-Chlorphosphor. $C^4H^6O^4 + 2PCl^5 = C^4H^4Cl^2 + 2PO^2Cl^3 + 2HCl$. WURTZ (*Compt. rend.* 45, 228).

Darstellung. 2. Man leitet in eine Chlormischung aus 2 Th. Braunstein, 3 Th. Kochsalz, 4 Th. Wasser und 5 Th. Vitriolöl, welche sich in einer Retorte befindet, an die ein Kolben lose angefügt ist, Vinegas, erwärmt gleichzeitig durch eine Kohle nur sehr gelinde und destillirt erst zuletzt das gebildete Zweifach-Chlorvine durch stärkeres Erhitzen über. LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 94, 245).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,2803 bei 0° und Siedepunkt 84,9° bei 0,7619 Meter Luftdruck. PIERRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 5).

Zersetzungen. Zu 6. Wässriges *Ammoniak* wirkt bei 100° nicht ein, bei 150° aber wird Salmiak und Chlor-Acetylammonium, $(C^4H^3)H^3NCl$, gebildet. NATANSON (*Ann. Pharm.* 92, 48). — Nach CLOËZ und HOFMANN entstehen beim Erhitzen mit Ammoniak verschiedene Aethylenbasen (s. diese). — Zu 10. *Natrium* entwickelt aus vinätherischem Zweifach-Chlorvine ein durch rauchende Schwefelsäure vollständig absorbirbares Gas (C^4H^4?) unter Bildung einer dunkelblauen, Chlornatrium enthaltenden Masse. WANKLYN und THANN (*Ann. Pharm.* 112, 201). — 11. Bei 3—4tägigem Erhitzen mit weingeistigem essigsaurem Kali entsteht Einfach-Essigglycolester. ATKINSON (*N. Phil. Mag. J.* 16, 433).

* Chlorjodvine. C^4H^4,JCl. (IV. 699).

M. SIMPSON (1862). *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 590; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 366; *Ann. Pharm.* 125, 101; *J. pr. Chem.* 87, 122; *Chem. Centr.* 1862, 799. — *Lond. R. Soc. Proc.* 12, 278; *Ann. Pharm.* 127, 372.

Darstellung. 1. Man schüttelt Zweifach-Jodvine mit wässrigem Chlorjod, bis es schwarz und ölförmig geworden ist, wäscht mit verdünnter Kalilösung, destillirt und sammelt das bei 146—152° Uebergehende. — Viel bequemer leitet man Vinegas in wässriges Chlorjod, schüttelt das sich ausscheidende röthliche Oel mit verdünnter Kalilösung und rectificirt.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Siedet bei etwa 145—147°. Spec. Gew. 2,151 bei 0°. Schmeckt süss. Hält 12,43 Proc. C (Rechn. 12,55 C).

Zersetzungen. Weingeistiges *Kali* zersetzt unter Bildung von Chlorvine, C^4H^3Cl, und Jodkalium.

Verbindungen. Löst sich etwas in *Wasser*. SIMPSON.

Fluorvinafer. C^4H^5F. (IV. 699.)

Beim Destilliren eines Gemenges von weinschwefelsaurem Kali und Hydrofluor-Fluorkalium wird Fluorvinafer als gasförmiger, dem Fluorformafer gleichender Körper erhalten. Fremy (*Compt. rend.* 38, 393).

Tellurvinafer oder Telluräthyl. C^4H^5Te. (IV. 699.)

Mallet. *Ann. Pharm.* 79, 223; *J. pr. Chem.* 54, 135; *Chem. Centr.* 1851, 745; *N. Ann. Chim. Phys.* 35, 242.

Wöhler. *Ann. Pharm.* 84, 69; *J. pr. Chem.* 57, 347; *Chem. Centr.* 1852, 753; *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 197; *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 40.

Darstellung. Man glüht ein Gemenge von 1 Th. Tellurpulver mit der Kohle von 10 Th. Weinstein in einer mit langem, rechtwinklig gebogenem Glasrohr versehenen Retorte etwa 3—4 Stunden lang, bis kein Kohlenoxyd mehr entwickelt wird. Dann senkt man das Glasrohr in einen grossen, mit getrockneter Kohlensäure gefüllten Kolben und giesst nach völligem Erkalten eine mit vorher ausgekochtem Wasser bereitete concentrirte Lösung von 3—4 Th. weinschwefelsaurem Kali auf den Retorteninhalt. Nachdem die Retorte sogleich luftdicht verschlossen und längere Zeit unter häufigem Schütteln auf 40—50° erwärmt ist, bringt man so rasch als möglich die purpurrothe Lösung sammt dem Ungelösten in einen Kolben und destillirt bei ununterbrochenem Sieden der Flüssigkeit das gebildete Telluräthyl mit den Wasserdämpfen ab. Gegen Ende der Operation geht etwas Zweifach-Telluräthyl von schwarzrother Farbe über. Wöhler.

Eigenschaften. Der Dampf des Telluräthyls hat eine intensiv gelbe Farbe. Mallet.

Verbindungen. *Telluräthyloxyd.* — Behandelt man Chlortelluräthyl unter Wasser mit frisch gefälltem Silberoxyd, filtrirt und verdunstet die Lösung in gelinder Wärme, so hinterbleibt eine farblose, krystallinische, geröthetes Lackmus bläuende Masse, die sich beim Erhitzen im Röhrchen unter Abscheidung von Tellur und Bildung eines sehr übelriechenden Oels zersetzt und, an der Luft erhitzt, mit blauer Flamme verbrennt. Schweflige Säure reducirt aus der wässrigen Lösung Telluräthyl, Salzsäure fällt Chlortelluräthyl. Zweifach-Chlorplatin erzeugt darin eine gelbe, Einfach-Chlorquecksilber eine weisse Fällung. Mallet. — Beim Digeriren einer gesättigten Lösung von Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl (s. unten) mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht zwar sogleich Chlorsilber, aber die Masse lässt sich nicht filtriren. Verdampft man im Wasserbade zur Syrupsdicke, wobei ein starker Geruch nach Telluräthyl auftritt, und concentrirt die nach dem Verdünnen mit Wasser nun klar filtrirbare Flüssigkeit abermals auf dem Wasserbade, so entwickelt sich bei fortwährendem Geruch nach Telluräthyl plötzlich unter Aufbrausen ein Gas, und es hinterbleibt zuletzt eine weisse, amorphe Masse, die beim Auflösen in Wasser einen weissen Körper (tellurige Säure?) zurücklässt. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, entwickelt mit Salmiak Ammoniak und gibt mit Salzsäure Chlortelluräthyl. — Wenn man schwefelsaures Telluräthyloxyd in wässriger Lösung mit Barythydrat zersetzt, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt, und dann auf dem Wasserbade verdunstet, so erfolgt, sobald die Flüssigkeit terpentindick geworden ist, plötzliche schäumende Gasentwicklung (Kohlensäure?). Die terpentindicke Masse zeigt allmälig Spuren von Krystallisation, reagirt stark alkalisch, gibt mit Salpetersäure ein krystallinisches Salz, mit

Salzsäure Chlortelluräthyl. — Versetzt man das salpetersaure Salz oder Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl mit concentrirter Kalilauge, so scheiden sich farblose, nach Telluräthyl riechende Oeltropfen aus, die auf Zusatz von Wasser sich wieder lösen. WÖHLER.

Kohlensaures Telluräthyloxyd. — Wird durch Einleiten von Kohlensäure in wässriges Telluräthyloxyd und nachheriges Verdunsten im Vacuum als weisse, wenig krystallinische, in Wasser nur theilweise lösliche Masse, oder durch Behandlung von Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl mit kohlensaurem Silberoxyd in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. HEEREN (*Chem. Centr.* 1861, 916).

Schwefelsaures Telluräthyloxyd. $C^4H^5TeO, HO + C^4H^5TeO, SO^3$. — Man tröpfelt zu wässrigem Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl so lange von einer heiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, als noch Chlorsilber ausfällt, filtrirt und verdunstet. Anfangs wird noch etwas schwefelsaures Silberoxyd ausgeschieden, dann krystallisiren kleine, kurze, farblose Prismen, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. — Leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen wird ein Gas neben Telluräthyl entwickelt unter Zurücklassung von Tellur. Schweflige Säure fällt aus der Lösung Telluräthyl. Hält 15,10 Proc. SO^3 (Rechn. 15,91 SO^3). WÖHLER.

Jod-Telluräthyl. C^4H^5TeJ. — Wird beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Telluräthyloxyd oder von Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl resp. -Bromtelluräthyl mit Hydriodsäure oder beim Uebergiessen von Chlortelluräthyl mit wässriger Hydriodsäure als orangegelbes Pulver erhalten, welches aus weingeistiger Lösung, wenn sie siedend heiss gesättigt wurde, sich zum Theil in Tropfen abscheidet, sonst aber in langen, dünnen, orangegelben Prismen krystallisirt. Schmilzt, unter Wasser erhitzt, bei 50° zu einer schweren, gelbrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten undurchsichtig grossblättrig-krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Tellur und Bildung eines rothgelben Oels, sowie eines schwarzen Sublimats. Löslich in heissem Weingeist, in geringer Menge auch in Wasser. WÖHLER.

Telluräthyloxyd-Jodtelluräthyl. $C^4H^5TeO + C^4H^5TeJ$. — Krystallisirt aus einer Lösung von Jodtelluräthyl in wässrigem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten in blassgelben, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in wässrigem Ammoniak. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure ein rothgelbes, flüssiges Gemenge von Chlor- und Jod-Telluräthyl, Schwefelsäure orangegelbes Jodtelluräthyl, schweflige Säure ein leicht schmelzbares Gemenge von Jodtelluräthyl und Telluräthyl. WÖHLER.

Brom-Telluräthyl. C^4H^5TeBr. — Scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Telluräthyloxyd oder von Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl mit Hydrobromsäure als blassgelbes, in Wasser untersinkendes, geruchloses Oel ab. WÖHLER.

Telluräthyloxyd - Bromtelluräthyl. $C^4H^5TeO + C^4H^5TeBr$. — Krystallisirt aus der Lösung des Bromtelluräthyls in wässrigem Ammoniak in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. WÖHLER.

Chlor-Telluräthyl. C^4H^5TeCl. — Eine Lösung von salpetersaurem Telluräthyloxyd wird auf Zusatz von Salzsäure erst milchweiss, dann aber scheidet sich ein klares, farbloses, in hoher Temperatur unzersetzt destillirendes, unangenehm riechendes Oel ab. Hält 27,07 Proc. Cl und 50,55 Te (Rechn. 27,63 Cl und 49,81 Te). MALLET.

Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl. $C^4H^5TeO + C^4H^5TeCl$. — Man löst Chlortelluräthyl in wässrigem Kali oder besser in Ammoniak unter Erwärmung und überlässt die Lösung dem freiwilligen Verdunsten. Glänzende, farblose, sechsseitige Prismen. Lösen sich nur schwierig in Wasser und Weingeist. WÖHLER.

			WÖHLER
8 C	48	20,89	19,94
10 H	10	4,35	4,96
Cl	35,5	15,46	15,49
O	8	3,43	—
2 Te	128	55,87	56,22
$C^4H^5TeO + C^4H^5TeCl$	229,5	100,00	

Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt das Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl und zersetzt sich unter Entwicklung eines stinkenden, mit blauer Flamme brennendes Gases, sowie von Telluräthyl mit Hinterlassung von Tellur. Salzsäure, Schwefelsäure und andere Sauerstoffsäuren fällen Chlortelluräthyl, schweflige Säure ein dunkelgelbes, flüssiges Gemenge von Chlortelluräthyl und Telluräthyl. WÖHLER.

Salpetersaures Telluräthyloxyd. $C^4H^5TeO, HO + C^4H^5TeO, NO^5$. — Krystallisirt aus der bei gelindem Erwärmen von Telluräthyl mit mässig concentrirter Salpetersäure entstehenden Lösung beim Erkalten in gut ausgebildeten, zwei- und eingliedrigen Krystallen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. HEEREN. — Hydrothion bewirkt einen orangefarbnen Niederschlag (C^4H^5TeS?), der beim Erhitzen in der Flüssigkeit zu schwarzen, schweren Tropfen schmilzt. Schweflige Säure fällt Telluräthyl, Salzsäure Chlortelluräthyl. MALLET.

Ameisensaures Telluräthyloxyd. $C^4H^5TeO, HO + C^4H^5TeO, C^2HO^3$. — Behandelt man Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyl mit ameisensaurem Bleioxyd, verdampft das Filtrat zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem Weingeist aus, so schiessen beim Verdunsten farblose, fettglänzende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle an. HEEREN.

Essigsaures Telluräthyloxyd. $C^4H^5TeO, HO + C^4H^5TeO, C^4H^3O^3$. — Wird durch Behandlung des Telluräthyloxyd-Chlortelluräthyls mit essigsaurem Silberoxyd erhalten. Wasserhelle, anscheinend reguläre Krystalle. Leichter löslich in Weingeist als in Wasser. HEEREN.

Chlorplatin-Vine. C^4H^4, Pt^2Cl^2. (IV. 701.)

Das beim Erhitzen von Chlorplatinvine-Chlorkalium auf 200° sich entwickelnde Gas ist Vinegas. GRIESS und MARTIUS (*Ann. Pharm.* 120, 324).

GRIESS und MARTIUS bestätigen die Formel ZEISE's. Ueber eine Anzahl Verbindungen des Chlorplatin-Vine mit organischen Basen fehlen noch die näheren Angaben.

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns C^4H^4.

* Halb-Kohlenvinester. $2\,C^4H^5O, CO^2$ oder $4\,C^4H^5O, 2\,CO^2$. (IV. 705.)

H. BASSETT (1864). *N. Chem. Soc. J.* 2, 198; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 492; *Ann. Pharm.* 132, 54.

Vierfach-basisch kohlensaures Aethyl. $\left.\begin{matrix}C^2\\(C^4H^5)^4\end{matrix}\right\}O^8$, BASSETT.

Bildung und Darstellung. In eine siedende Mischung von 40 Grm. Chlorpikrin und 30 Grm. wasserfreiem Weingeist werden allmälig 24 Grm. Natrium in sehr kleinen Antheilen eingetragen. Das nach dem Abdestilliren des Weingeists auf Zusatz von Wasser sich oben ausscheidende Oel wird gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei man den bei 158—159° übergehenden Theil sammelt. $C^2NCl^3O^4 + 4\,(C^4H^5O, NaO) = 4\,C^4H^5O, 2\,CO^2 + 3\,NaCl + NaO, NO^3$.

Eigenschaften. Farbloses Oel von 0,925 spec. Gew. Siedet bei 158—159°. Dampfdichte 6,80. Riecht eigenthümlich aromatisch.

			BASSETT, Mittel		Maass	Dichte
9 C	54	56,25	56,10	C-Dampf	9	3,7440
10 H	10	10,41	10,46	H-Gas	10	0,6930
4 O	32	33,34	—	O-Gas	2	2,2186
$2\,C^4H^5O, CO^2$	96	100,00		Esterdampf	1	6,6556

Zersetzungen. Bei 6stündigem Erwärmen mit wasserfreier *Borsäure* auf 100° erfolgt vollständige Umwandlung zu Kohlenvinester und Doppelt-Borvinester. $2\,C^4H^5O, CO^2 + 2\,BO^3 = C^4H^5O, CO^2 + C^4H^5, 2\,BO^3$. — Beim Kochen mit weingeistigem *Kali* scheidet sich viel kohlensaures Kali ab. BASSETT.

Kohlen-Vinester. $C^4H^5O, CO^2 = 2\,C^4H^5O, C^2O^4$. (IV. 705.)

Kohlensäure-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Darstellung. 2. Man destillirt ein Gemenge von weinkohlensaurem und weinschwefelsaurem Kali. CHANCEL (*Compt. rend.* 32, 587). — 3. Man behandelt kohlensaures Silberoxyd mit dem gleichen Gewicht Jodvinafer, destillirt die pulvrig und trocken gewordene Masse im Oelbad und rectificirt das Destillat. CLERMONT (*Compt. rend.* 39, 338).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,9780 bei 20° oder 0,9998 bei 0°. Siedepunkt 125°,8 bei 0,7498 Met. Druck. KOPP (*Ann. Pharm.* 95, 307).

Zersetzungen. 3. Erhitzt man mit *Ammoniak* im zugeschmolzenen Rohr, so entsteht bei 100° Uräthan, bei 180° Harnstoff neben Weingeist. NATANSON (*Ann. Pharm.* 98, 287). — 6. *Hydriodsäure* zersetzt in concentrirter wässriger Lösung bei 100° zu Kohlensäure, Jodvinafer und Wasser. BUTLEROW (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1863, 484).

Weinkohlensäure. $C^4H^6O^2, 2CO^2 = HO,CO^2 + C^4H^5O, CO^2$. (IV. 706.)

Aethylkohlensäure = $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^4H^5,H\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Natronsalz. — Scheidet sich beim Einleiten von trockner Kohlensäure in eine Lösung von Aethyloxyd-Natron als weisser Niederschlag aus. BEILSTEIN (*Ann. Pharm.* 112, 121).

* Kohlen-Vineformester. C^4H^5O, C^2H^3O, C^2O^4. (IV. 707.)

CHANCEL (1851). *Compt. rend.* 32, 587; *Instit.* 1851, 130; *J. pr. Chem.* 53, 111; *Ann. Pharm.* 79, 90.

Kohlensäure-Methyl-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^3,C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Wird durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von weinkohlensaurem und methylschwefelsaurem Kali erhalten. — Farblose Flüssigkeit, dem Kohlenvinester sehr ähnlich, aber von grösserem specifischem Gewicht und niedrigerem Siedepunkt. CHANCEL.

Drittel-Borvinester. $3C^4H^5O, BO^3$. (IV. 707.)

Darstellung. 2. Man destillirt ein völlig trocknes Gemenge von weinschwefelsaurem Kali und überschüssigem Borax bei 100—120°. ROSE (*Pogg.* 98, 245).

* Phosphorigvinester. $3C^4H^5O, PO^3$. (IV. 709.)

RAILTON und WILLIAMSON (1854). *Lond. R. Soc. Proc.* 7, 131; *Chem. Soc. Qu. J.* 7, 216; *Chem. Gaz.* 1854, 334; *Ann. Pharm.* 92, 348; *J. pr. Chem.* 64, 49; *Chem. Centr.* 1854, 763; *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 52.

Phosphorigsaures Aethyloxyd.
Phosphorigsäure-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}P\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}O^6$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von 3 At. wasserfreiem Weingeist mit 1 At. Dreifach-Chlorphosphor. Der in einer Retorte stark erkältete Weingeist wird tropfenweise mit dem Dreifach-Chlorphosphor versetzt. Dann erwärmt man einige Zeit gelinde und destillirt hierauf. Das zwischen 140 und 196° Destillirende wird besonders aufgefangen und daraus durch Rectification der bei 188—191° siedende Antheil geschieden. — 2. Bequemer durch Behandlung von Aethyloxyd-Natron mit Dreifach-Chlorphosphor. $3C^4H^5O, NaO + PCl^3 = 3NaCl + 3C^4H^5O, PO^3$. Man übergiesst das Aethyloxyd-Natron in einer kaltgehaltenen, tubulirten Retorte mit Vinäther (um die sonst unter Feuererscheinung vor sich gehende Einwirkung zu mässigen) und lässt dann den Chlorphosphor mittelst eines zu einer feinen Spitze ausgezogenen Trichters tropfenweise unter häufigem Schütteln zufliessen.

Darauf wird zuerst der Vinäther im Wasserbade, dann der Phosphorigvinester im Oelbade überdestillirt. Man rectificirt im Wasserstoffstrome (atmosphärische Luft wirkt in der Hitze zersetzend ein) und sammelt das bei 188° Uebergehende.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1,075 spec. Gew. Dampfdichte 5,80—5,877. Riecht sehr unangenehm.

			Railton, Mittel		Maass	Dichte
12 C	72	43,11	42,90	C-Dampf	12	4,9920
15 H	15	8,98	8,95	H-Gas	15	1,0395
P	31,4	19,16	19,01	P-Dampf	1/2	2,1769
6 O	48	28,75	—	O-Gas	3	3,3279
$3C^4H^5O, PO^3$	166,4	100,00		Ester-Dampf	2	11,5363
					1	5,7681

Zersetzungen. Brennt mit bläulich-weisser Flamme. Zersetzt sich in Berührung mit der *Luft* allmälig. — Beim Kochen mit conc. wässrigem *Aetzbaryt* entstehen Weingeist und phosphorigsaures Salz, und zwar bei Anwendung von 1 At. BaO auf 1 At. des Esters das krystallisirende Salz $2C^4H^5O, BaO, PO^3$ (hält 20,35 Proc. C, 5,36 H und 36,88 BaO; Rechn. 24,16 C, 5,05 H und 37,09 BaO), bei Anwendung von 2 At. BaO ein unkrystallinisches, neutrales, weisses Salz, wahrscheinlich $C^4H^5O, 2BaO, PO^3$, bei Anwendung von überschüssigem Baryt ein sich beim Sieden ausscheidendes weisses Salz, vielleicht $HO, 2BaO, PO^3$.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*. Railton und Williamson.

Weinphosphorsäure. $2HO, C^4H^5O, PO^5$. (IV. 710.)

Aethylphosphorsäure = $\left.\begin{matrix}PO^2\\C^4H^5,H^2\end{matrix}\right\}O^6$ der Typentheorie.

Bildung. 2. Bei Einwirkung von Vinäther auf wässrige oder wasserfreie Phosphorsäure. Mit letzterer entsteht zugleich Biäthylphosphorsäure (s. dies.). Vögeli (*Pogg.* 85, 282). — 3. Bei Behandlung von Weingeist mit Jod und Phosphor entstehen Jodvinafer und Weinphosphorsäure. $6C^4H^6O^2 + 5J + P = 5C^4H^5J + 2HO, C^4H^5O, PO^5 + 4HO$. Reynoso (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 385).

* Biäthylphosphorsäure. $C^4H^6O^2, C^4H^5O, PO^5 = HO, 2C^4H^5O, PO^5$. (IV. 713.)

Vögeli (1848). *Pogg.* 75, 282; *Ann. Pharm.* 69, 180; *J. pr. Chem.* 46, 157; *Chem. Centr.* 1849, 129.

Biätherphosphorsäure. $\left.\begin{matrix}PO^2\\H,(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^6$ der Typentheorie.

Bildung. Lässt man wasserfreie Phosphorsäure unter einer Glocke in den Dämpfen von völlig entwässertem Vinäther oder absolutem Weingeist zerfliessen, so entsteht in 8—14 Tagen ein Syrup, welcher ausser Biäthylphosphorsäure und überschüssiger Phosphorsäure viel Weinphosphorsäure und bisweilen auch Spuren von Phosphorvinester enthält.

Darstellung. Man zerlegt das Bleisalz mittelst Hydrothion und verdunstet die wässrige Lösung im Vacuum über Schwefelsäure.

Eigenschaften. Unkrystallisirbarer Syrup.

Zersetzungen. Zersetzt sich theilweise schon beim Verdunsten im Vacuum. Beim Erhitzen treten stechend saure Dämpfe, später Geruch nach Phosphorvinester auf, und es hinterbleibt nach heftigem Aufbrausen Phosphorsäure.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* und *Weingeist.*

Biäthylphosphorsaurer Kalk. — Man sättigt die aus dem Bleisalz mittelst Hydrothion dargestellte wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk oder zerlegt das Bleïsalz in weingeistiger Lösung mit Chlorcalcium. — Seideglänzende Gruppen oder Nadeln. Schmelzen beim Erwärmen nicht und zersetzen sich unter schwacher Schwärzung und Ausstossung des angenehmen Geruchs nach Phosphorvinester. Lösen sich sehr leicht in Wasser, etwas schwieriger in verdünntem, wenig in wasserfreiem Weingeist.

			Vögeli
8 C	48	27,60	27,52
10 H	10	5,75	6,01
2 O	16	9,20	—
PO^5	71,4	41,06	41,54
CaO	28	16,39	16,23
$CaO, 2\,C^4H^5O, PO^5$	173,4	100,00	

Biäthylphosphorsaures Bleioxyd. — Man sättigt den durch Zerfliessen von wasserfreier Phosphorsäure in Vinäther- oder Weingeistdampf (s. oben) erhaltenen Syrup nach Zusatz von Wasser mit Bleiweiss und dampft das Filtrat auf dem Sandbade ein. Zunächst krystallisiren perlglänzende Blättchen eines schwer löslichen Bleisalzes (weinphosphorsaures Bleioxyd?). Die nun stärker sauer gewordene Lösung zersetzt von Neuem kohlensaures Bleioxyd unter Abscheidung eines unlöslichen Bleiniederschlags und liefert dann bei weiterer Concentration Krystallgruppen von biäthylphosphorsaurem Bleioxyd, die man durch Umkrystallisiren unter Vermeidung starker Erwärmung reinigt. — Nadeln oder thëinartige Gruppen oder (aus Weingeist krystallisirt) seideglänzende Krystallmasse. — Schmilzt bei 180° und erstarrt bei 175° zu einer sternförmig krystallinischen, noch beinahe vollständig in Wasser löslichen Masse. Bei einer unmittelbar über dem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur beginnt die Zersetzung, und es entwickeln sich schwere, weisse, angenehm riechende Dämpfe von Phosphorvinester, während im Rückstande auf 2 At. Bleioxyd 1 At. Phosphorsäure bleibt. — Löst sich leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, sowie in warmem absolutem Weingeist, aber sehr schwer in kaltem.

			Vögeli
8 C	48	18,66	18,36
10 H	10	3,90	3,98
2 O	16	6,23	—
PO^5	71,4	27,77	27,53
PbO	111,8	43,44	43,41
$PbO, 2\,C^4H^5O, PO^5$	257,2	100,00	

Das *Barytsalz* krystallisirt in Nadeln und Blättern. Das *Magnesiasalz* ist schwer, das *Kupfersalz* gar nicht krystallinisch zu erhalten. Das *Nickelsalz* erstarrt aus warmer conc. Lösung in zu Gruppen vereinigten, wasserhaltenden Blättern. Vögeli.

* Phosphorvinester. $3\,C^4H^5O, PO^5$. (IV. 713.)

Vögeli (1848). *Pogg.* 75, 282; *Ann. Pharm.* 69, 180; *J. pr. Chem.* 46, 157; *Chem. Centr.* 1849, 129.

Phosphorsaures Aethyloxyd.
Phosphorsäure-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}PO^2\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}O^6$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 1. Man unterwirft biäthylphosphorsaures Bleioxyd im Oelbade bei 190° der trocknen Destillation. Das Destillat wird über frisch geglühtem kohlensaurem Kali getrocknet und rectificirt. $2(PbO, (C^4H^5O)^2, PO^5) = 2\,PbO, C^4H^5O, PO^5 + 3\,C^4H^5O, PO^5$. Vögeli. — 2. Man erhitzt phosphorsaures Silberoxyd mit Jodvinafer bei 100°, erschöpft darauf mit Vinäther, destillirt den Auszug zur Entfernung des Aethers, erhitzt einige Zeit im Oelbad auf 160° und destillirt endlich den Phosphorvinester bei 140° im leeren Raum über. Clermont (*Compt. rend.* 39, 338). — 3. Man behandelt wasserfreien Weingeist mit Phosphoroxychlorid und dunstet vom gebildeten Phosphorvinester den überschüssigen Weingeist und die entstandene Phosphorsäure ab. $3\,C^4H^6O^2 + PO^2Cl^3 = 3\,C^4H^5O, PO^5 + 3\,HCl$. Schiff (*Ann. Pharm.* 101, 299).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem, angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Vögeli. Clermont. Kocht noch nicht bei 160°. Clermont.

			Vögeli	Clermont
12 C	72	39,47	38,31	39,1
15 H	15	8,22	8,59	8,4
3 O	24	13,16	—	—
PO^5	71,4	39,15	38,08	—
$3\,C^4H^5O, PO^5$	182,4	100,00		

Brennt erhitzt mit weisser Flamme unter Ausstossung weisser Dämpfe. Clermont. — Mischt sich mit *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*. Vögeli.

* Pyrophosphorvinester. $2\,C^4H^5O, PO^5$. (IV. 713.)

Clermont (1854). *Compt. rend.* 33, 388; *Ann. Pharm.* 91, 375; *J. pr. Chem.* 63, 72; *Chem. Centr.* 1854, 759.

Pyrophosphorsaures Aethyloxyd. Pyrophosphorsäure-Aethyläther.

Darstellung. Völlig trocknes, überschüssiges pyrophosphorsaures Silberoxyd wird mit entwässertem Jodvinafer im zugeschmolzenen Kölbchen im Wasserbade erhitzt. Das Product wird mit Vinäther behandelt, und vom Filtrat der Aether abdestillirt. Den zähflüssigen Rückstand trocknet man, indem man bei 130° Luft durchleitet und zuletzt im leeren Raum auf 140° erhitzt.

Eigenschaften. Zähe Flüssigkeit, von 1,172 spec. Gew. bei 17°. Riecht eigenthümlich, schmeckt brennend.

			Clermomt
8 C	48	33,0	33,7
10 H	10	6,9	6,7
2 O	16	11,0	—
PO^5	71,4	49,1	49,3
$2\,C^4H^5O, PO^5$	145,4	100,00	

Brennt erhitzt mit weisslicher Flamme unter Verbreitung weisser Dämpfe. Nimmt an feuchter Luft rasch Wasser auf und wird sauer. — *Kali* zersetzt unter Bildung eines krystallisirbaren, zerfliesslichen Salzes, wahrscheinlich KO, $2\,C^4H^5O,PO^5$. — Löst sich in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*. Clermont.

* Essigphosphorige Säure. $2\,HO, C^4H^4O^4, 2\,PO^3$. (IV. 713.)

N. Menschutkin (1864). *Compt. rend.* 59, 295.

Acetpyrophosphorige Säure = $\left.\begin{matrix}P^2\\(C^4H^3O^2)H^3\end{matrix}\right\}O^{10}$, Menschutkin.

Bildung. Beim Erhitzen von phosphoriger Säure mit Chloracetyl. $2\,(PO^3,3HO) + 2\,C^4ClH^3O^2 = 2\,HO, C^4H^4O^4, 2\,PO^3 + C^4H^4O^4 + 2\,HCl$.

Darstellung. Man erhitzt gleiche Atome phosphoriger Säure und Chloracetyl 50—55 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 120° mit der Vorsicht, dass das Rohr während der Operation 2—3mal geöffnet wird, um das gebildete Salzsäuregas ausströmen zu lassen. Das Product wird bei 100° in einem Kohlensäurestrom getrocknet, wodurch auch die vorhandene Salzsäure und Essigsäure entfernt werden, darauf in wässriger Lösung mit kohlensaurem Kali gesättigt. Beim Verdunsten krystallisirt essigphosphorigsaures Kali, welches man durch Fällung mittelst eines löslichen Bleisalzes in essigphosphorigsaures Bleioxyd verwandelt. Letzteres wird in Wasser suspendirt, durch Hydrothion zersetzt und das Filtrat zunächst bis zur Syrupsdicke verdunstet, dann unter einer Glocke über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften. Weisse, zerfliessliche Krystallmasse. Hält 4 At. Krystallwasser, welches bei 100° fortgeht. (Gefunden 16,10 Proc. HO; berechnet 16,07 HO).

Bei 100° getrocknet			Menschutkin
4 C	24	12,76	11,90
6 H	6	3,18	3,60
2 P	62	32,97	33,45
12 O	96	51,09	
$2\,HO, C^4H^4O^4, 2\,PO^3$	188	100,00	

Zersetzungen. Die essigphosphorige Säure schmilzt beim Erwärmen nicht, zersetzt sich aber bei genügender Erhöhung der Temperatur unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Verbindungen. Leicht löslich in *Wasser*.

Essigphosphorigsaures Kali. — (Darstellung siehe oben). Zwei- und eingliedrige Prismen. Verwittern sehr rasch und zerfallen dabei in Stückchen. Halten 5 At. Krystallwasser, wovon 3 At. bei 100° entweichen. (Gefunden 10,57 Proc. HO; berechnet 9,5 HO).

Bei 100° getrocknet			Menschutkin
4 C	24	8,51	8,35
6 H	6	2,12	2,07
2 P	62	21,98	22,14
14 O	112	39,74	—
2 K	78	27,65	27,55
$2KO, C^4H^4O^4, 2PO^3 + 2HO$	282	100,00	

Essigphosphorigsaurer Baryt. $2BaO, C^4H^4O^4, 2PO^3$. — Man fällt das Kalisalz durch ein lösliches Barytsalz. Weisser, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag. Hält 19,36 Proc. P und 43,00 Ba (Rechn. 19,1 P und 42,4 Ba).

Essigphosphorigsaures Bleioxyd. — Weisser Niederschlag.

			Menschutkin
4 C	24	4,84	4,61
3 H	3	0,60	0,97
2 P	62	12,51	12,12
12 O	96	19,39	—
3 Pb	311,1	62,66	62,19
$2PbO, C^4H^3PbO^7, 2PO^3$	497,1	100,00	

Salpetersaures Silberoxyd fällt das Kalisalz weiss, auf dem Filter aber findet augenblicklich Reduction des Silbers Statt. Menschutkin.

* Hydrothion-Aethylenoxyd. $C^4H^4O^2, H^2S^2$. (IV. 713.)

Carius (1862). *Ann. Pharm.* 124, 257; *Chem. Centr.* 1863, 284; *Chim. pure* 5, 267.



Aethylenmonosulfhydrat = $\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ S^2 \end{matrix}$, Carius

Darstellung. Man kocht eine überschüssige, mit Hydrothion vollkommen gesättigte, weingeistige Kalilösung mit Hydrochlor-Aethylenoxyd ¼ Stunde lang in einem mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Kolben, filtrirt darauf das ausgeschiedene Chlorkalium ab, übersättigt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure und verdampft in einer flachen Schale bei 30—40°, bis sich ein Oel abscheidet. Dieses löst man in Weingeist, filtrirt und verdunstet die Lösung im Vacuum.

Eigenschaften. Farbloses Oel, schwerer als Wasser und von schwachem, mercaptanähnlichem Geruch.

			Carius
4 C	24	30,77	30,96
6 H	6	7,69	7,75
2 S	32	41,02	40,95
2 O	16	20,52	—
$C^4H^4O^2, H^2S^2$	78	100,00	

Zersetzungen. 1. Bei Behandlung mit *Salpetersäure* entsteht Isäthionsäure. $C^4H^6S^2O^2 + 6O = C^4H^6S^2O^8$. — 2. Die Lösungen des Hydrothion-Aethylenoxyds werden durch die Salze der schweren Metalle flockig gefällt, indem 1 At. Metall für 1 At. H eintritt. Die *Blei-* und *Silber*verbindung sind gelb und körnig und erweichen unter 100° zu zähen, klebrigen Massen. Die *Zink*verbindung ist weiss, die *Kupfer*verbindung schmutzig-blaugrün. Die gleichfalls weisse *Quecksilber-*

verbindung krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung in langen, fadenförmig gekrümmten Krystallnadeln. Sie hält 17,88 Proc. S und 56,75 Hg (Rechn. für $C^4H^4O^2, HHgS^2$ = 18,07 S und 56,49 Hg). — 3. Bei längerem Kochen der *weingeistigen* Lösung entweicht Hydrothion, und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit erstarrt zu einer weissen Krystallmasse von Hydrothion-Biäthylenoxyd.

Verbindungen. Schwer löslich in *Wasser* und *Vinäther*, leicht löslich in *wässrigem Weingeist.* Carius.

* Hydrothion-Biäthylenoxyd. $(C^4H^4O^2)^2, H^2S^2$. (IV. 713.)

Carius (1862). *Ann. Pharm.* 124, 263.



Diäthylenmonosulfhydrat = $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\S^2\end{matrix}$, Carius.

Darstellung. Die durch Zersetzung von weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium mit Hydrochlor-Aethylenoxyd erhaltene Flüssigkeit (vergl. Hydrothion-Aethylenoxyd) wird nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure bis zur Verflüchtigung des Weingeists gekocht, worauf die ausgeschiedene Oelschicht beim Erkalten erstarrt. Man krystallisirt aus Weingeist.

Eigenschaften. Sehr feine, zu Häufchen vereinigte Nadeln, die bei 60° schmelzen.

			Carius
8 C	48	39,33	39,00
10 H	10	8,20	8,08
2 S	32	26,23	26,81
4 O	32	26,24	—
$(C^4H^4O^2)^2, 2HS$	122	100,00	

Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist. Carius.

Hydrothion-Schwefelvine oder Aethylenmercaptan. $C^4H^4S^2, H^2S^2$. (IV. 713.)

Aethylendisulfhydrat. $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}S^4$ der Typentheorie.

Darstellung. Man versetzt eine mit Hydrothion gesättigte, concentrirte, weingeistige Lösung von Natronhydrat mit Zweifach-Bromvine, erwärmt längere Zeit hindurch und destillirt darauf die vom ausgeschiedenen Bromnatrium abgegossene Flüssigkeit. Das durch Schütteln mit Bleioxydhydrat vom überschüssigen Hydrothion befreite Destillat wird mit Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. In der Vorlage sammelt sich unter einer wässrigen Flüssigkeit eine schwere Schicht, welche man mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Werner (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1862, 581).

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,123 spec. Gew. bei 23,5°. Kocht bei 146° Werner.

Zersetzungen. Bei längerem Stehen mit ätzenden *Alkalien* scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab. *Anderthalb-Chloreisen* färbt die ammoniakalische Lösung intensiv roth. — *Blei-* und *Silber*lösungen geben eigelbe Niederschläge, die beim Stehen weiss und metallreicher werden. *Kupfer*lösungen fällen gleichfalls. — Bei Behandlung mit *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. entseht äthylenschweflige Säure, $C^4H^6S^4O^{12}$. WERNER.

Verbindungen. Leicht löslich in *wässrigem Ammoniak* und *Kali*, in *Weingeist* und in *Vinäther*. WERNER.

Schwefligvinester. C^4H^5O, SO^2. (IV. 714.)

Schwefligsäure-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Darstellung. Es ist vortheilhaft, wasserfreien Weingeist im Ueberschuss auf Halb-Chlorschwefel einwirken zu lassen. CARIUS (*Ann. Pharm.* 106, 334).

Zersetzungen. *Kali* zersetzt rasch zu schwefligsaurem Kali und Weingeist. — Beim Erwärmen mit weingeistigem *Ammoniak* werden Methylamin und schwefligsaures Ammoniak gebildet. — Mit *Fünffach-Chlorphosphor* entstehen unter starker Erhitzung chlorschweflige Säure, Phosphoroxychlorid und Chlorvinafer. $2(C^4H^5O, SO^2) + 2PCl^5 = 2SOCl + 2C^4H^5Cl + 2PO^2Cl^3$. CARIUS (*Ann. Pharm.* 110, 221).

Weinschweflige Säure. $C^4H^6O^2, 2SO^2 = HO, C^4H^5O, 2SO^2$. (IV. 715.)

Aethylschweflige Säure = $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^4H^5,H\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Bildet sich auch beim Einwirken von Salpetersäure auf Schwefelcyanäthyl und Zweifach-Schwefeläthyl. MUSPRATT (*Chem. Soc. Qu. J.* 1,45 und 3,18).

Das *Bleisalz* hält 1 At. Wasser, welches bei 100° entweicht. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist. MUSPRATT.

Das *Kupferoxydsalz* krystallirt schwierig in deutlichen Krystallen und hält 5 At. Wasser. MUSPRATT.

LÖWIG fand für seine Sulfäthylschwefelsäure jetzt auch die Formel $C^4H^6S^2O^6$ (*Ann. Pharm.* 75, 349).

* Schwefligformevinester. $C^2H^3O, C^4H^5O, 2SO^2$. (IV. 719.)

CARIUS (1859). *Ann. Pharm.* 111, 100; *J. pr. Chem.* 78, 164; *Chem. Centr.* 1859, 661; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 347; *Chim. pure* 1, 579.

Schwefligsaures Methyläthyl = $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^3,C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4$, CARIUS.

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt schwefligsauren Chlorvinafer mit Holzgeist im geschlossenen Rohr auf 110—120°, erwärmt nach dem Oeffnen gelinde, um Chlorvinafer und schweflige Säure auszutreiben, destillirt und fällt aus dem Destillat den Ester mittelst

Wasser. — 2. Besser versetzt man eine Lösung von Natrium in überschüssigem wasserfreiem Holzgeist mit der dem angewandten Natrium entsprechenden Menge schwefligsauren Chlorvinafers, destillirt die vom ausgeschiedenen Kochsalz abgegossene Flüssigkeit und unterwirft das über 100° Uebergegangene der fractionirten Destillation.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1,0675 spec. Gew. bei 18°. Kocht bei 140—141°,5 unter 0,754 Met. Druck. Dampfdichte 4,3045. Riecht angenehm.

			CARIUS		Maass	Dichte
6 C	36	29,02	28,96	C-Dampf	6	2,4960
8 H	8	6,45	6,55	H-Gas	8	0,5544
2 S	32	25,80	25,87	S-Dampf	1	2,2186
6 O	48	38,73	—	O-Gas	3	3,3279
$C^2H^3O,C^4H^5O,2SO^2$	124	100,00		Ester-Dampf	2	8,5969
					1	4,2984

Gibt an der Luft unter Wasseraufnahme schweflige Säure aus und verhält sich auch sonst ganz wie Schwefligvinester. CARIUS.

* Schwefelvinester. C^4H^5O, SO^3. (IV. 721.)

WETHERILL (1848). *Ann. Pharm.* 66, 117; *Chem. Centr.* 1848, 922; *N. J. Pharm.* 14, 225.

Schwefelsaures Aethyloxyd, WETHERILL.

Schwefelsäure-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Bildung. Beim Zusammentreffen von wasserfreier Schwefelsäure mit wasserfreiem Vinäther oder Weingeist in der Kälte. WETHERILL.

Darstellung. Man leitet zu wasserfreiem Vinäther in einem stark erkälteten Kolben wasserfreie Schwefelsäure, wie man sie durch langsames Erhitzen von Nordhäuser Vitriolöl erhält. Nachdem der Kolbeninhalt syrupdick geworden ist, schüttelt man mit dem gleichen Maass Vinäther und dem vierfachen Maass Wasser zusammen, worauf sich zwei Schichten bilden, eine untere stark saure, welche Schwefelsäure, schweflige Säure, Weinschwefelsäure, Aethionsäure und bei nicht niedrig genug gehaltener Temperatur auch Isäthionsäure und Methionsäure enthält, und eine obere, die eine Lösung des Esters in Vinäther ist. Diese schüttelt man mit Kalkmilch, wäscht sie mit Wasser, filtrirt und destillirt darauf den Vinäther ab. Das rückständige, schwach saure Oel wird in einer Schale mit wenig Wasser gewaschen, dessen letzte Antheile man mittelst Fliesspapier wieder entfernt. Man trocknet zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure.

Eigenschaften. Farbloses oder gelbliches Oel, von 1,120 spec. Gew. Sehr schwierig unzersetzt im Kohlensäurestrom zu destilliren. Riecht pfeffermünzartig. Schmeckt scharf und brennend. WETHERILL.

			WETHERILL, Mittel
4 C	24	31,17	30,65
5 H	5	6,49	6,30
O	8	10,39	—
SO^3	40	51,95	51,69
C^4H^5O,SO^3	77	100,00	

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim Erhitzen auf 130—140° unter Schwärzung schweflige Säure und Weingeist, in höherer Temperatur auch Vinegas. — 2. *Wasser* zersetzt unter Bildung von Methionsäure, Isäthionsäure und Weinschwefelsäure. — 3. *Chlor* ist in der Kälte ohne Einwirkung, wird aber unter Grünfärbung verschluckt. — 4. *Hydrothion-Schwefelkalium* zersetzt zu Mercaptan und schwefelsaurem Kali. WETHERILL. — 5. Bei Behandlung mit trocknem *Ammoniakgas* entsteht äthaminschwefelsaures Ammoniak. $4(C^4H^5O,SO^3) + 2NH^3 = C^{16}NH^{22}(NH^4)S^4O^{16}$. STRECKER (*Ann. Pharm.* 75, 46).

Anhang zum Schwefelvinester.

* Aethaminschwefelsäure. $C^{16}NH^{23}S^4O^{16}$. (IV. 721.)

A. STRECKER (1860). *Ann. Pharm.* 75, 46; *Chem. Centr.* 1850, 617; *Compt. rend* 31, 206.

Sulfäthaminsäure, GERHARDT.

Bildung. Bei Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Schwefel-Vinester. $4(C^4H^5O,SO^3) + 2NH^3 = C^{16}NH^{22}(NH^4)S^4O^{16}$.

Darstellung. Kann nur in wässriger Lösung durch Zersetzung des wässrigen Bleisalzes mittelst Hydrothion erhalten werden.

Zersetzungen. Die wässrige Säure zersetzt sich beim Kochen unter Freiwerden von Schwefelsäure.

Verbindungen. Aethaminschwefelsaures Ammoniak. — Man leitet zu Schwefel-Vinester trocknes Ammoniakgas, löst das flüssige Product in Wasser oder Weingeist und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure. — Blättrige, zerfliessliche Krystallmasse. Schmilzt unter 100°. Neutral. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Vinäther.

			STRECKER, Mittel
16 C	96	28,1	28,1
2 N	28	8,2	8,2
26 H	26	7,6	7,9
16 O	128	37,4	—
4 S	64	18,7	19,3
$C^{16}NH^{22}(NH^4)S^4O^{16}$	342	100,0	

Versetzt man die wässrige Lösung mit Chlorbaryum und Salpetersäure, so scheidet sich erst nach längerem Kochen etwas schwefelsaurer Baryt ab. Beim Verdampfen mit überschüssigem Barytwasser dagegen wird aller Schwefel in die Form des schwefelsauren Baryts übergeführt. Wird die weingeistige Lösung mit Salzsäure und Zweifach-Chlorplatin versetzt und der ausgeschiedene Platinsalmiak abfiltrirt, so gibt das Filtrat beim Eindampfen Krystalle von Chlorplatin-salzsaurem Aethylamin.

Aethaminschwefelsaurer Baryt. — Die Lösung des Ammoniaksalzes wird mit kohlensaurem Baryt gekocht und das Filtrat verdunstet. Schwierig krystallisirende, sehr leicht lösliche Masse.

Aethaminschwefelsaures Bleioxyd. — Das Ammoniaksalz wird in wässeiger Lösung mit Bleioxyd gekocht, das überschüssige Blei durch Kohlensäure rntfernt und das Filtrat verdunstet. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Weingeist, wenig löslich in absolutem Weingeist. STRECKER.

Weinschwefelsäure. $C^4H^6O^2, 2SO^3 = HO,SO^3 + C^4H^5O,SO^3$. (IV. 721.)

Aethylschwefelsäure $= \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ C^4H^5, H \end{matrix}\right\} O^4$ der Typentheorie.

Zersetzungen. Zu 5. Beim Erwärmen von Weinschwefelsäure mit Braunstein oder chromsaurem Kali wird Aldehyd gebildet. Dieser tritt, gemengt mit Weinöl und anderen Zersetzungsproducten, auch bei gleicher Behandlung trockner, weinschwefelsaurer Salze auf. JACQUEMIN und LIES-BODARD (*Instit.* 1857, 407).

Verbindungen. Weinschwefelsaures Kali. — Ueber Krystallform vergl. SCHABUS (*Wien. Akad. Ber.* 12, 664) und MARIGNAC (*Liebig-Kopp* 1855, 608). — Bei der Elektrolyse einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung von reinem weinschwefelsaurem Kali treten, wenn beide Polenden aus Platin bestehen, am +Pol Sauerstoff, Kohlensäure, Aldehyd und Schwefelsäure, am —Pol reines Wasserstoffgas und Kali auf. Dient dagegen eine amalgamirte Zinkplatte als +Pol, so überzieht sich diese mit weinschwefelsaurem Zinkoxyd und am —Pol wird Wasserstoff entwickelt. GUTHRIE (*Ann. Pharm.* 99, 64).

Weinschwefelsaurer Baryt. — Krystallisirt zwei- und eingliedrig. Näheres von SCHABUS (*Wien. Akad. Ber.* 12, 664). — Kocht man die wässrige Lösung bis zum Sauerwerden und zur Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt, filtrirt und sättigt mit kohlensaurem Baryt, so krystallisirt eine *stabilere Varietät* des weinschwefelsauren Baryts. GERHARDT (*Laur.-Gerh. Compt. rend.* 1845, 176). Diese hält ebenfalls 2 At. Krystallwasser, lässt sich aber im Vacuum entwässern, ohne sauer zu werden und in wässriger Lösung unzersetzt zur Trockne verdampfen. Man erhält sie auch aus der durch anhaltendes Schütteln von Vitriolöl mit Vinegas entstehenden sauren Flüssigkeit, sowie aus einer Mischung von 1 Maass Weingeist und 3—4 Maass Vitriolöl, nachdem daraus durch Erhitzen bereits sehr viel Vinegas entwickelt ist. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 385).

Weinschwefelsaurer Kalk. — Krystallisirt zwei- und eingliedrig. Näheres von SCHABUS (*Wien. Akad. Ber.* 12, 664). Das aus der durch Absorption von Vinegas in Vitriolöl dargestellten Weinschwefelsäure erhaltene Kalksalz scheint stabiler zu sein, als das gewöhnliche. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 385. Vergl. oben.)

Isäthionsäure. $C^4H^6O^2, 2SO^3$. (IV. 734.)

Verdampft man Hydrothion-Aethylenoxyd (Aethylenmonosulfhydrat) mit überschüssiger, verdünnter Salpetersäure, so bleibt Isäthionsäure mit nur wenig Schwefelsäure und Oxalsäure zurück. CARIUS (*Ann. Pharm.* 124, 257).

Behandelt man das *Kali-* oder *Natronsalz* der Isäthionsäure mit Fünffach-Chlorphosphor, so entsteht *Chloräthylsulfonchlorid*, $C^4H^4Cl^2, S^2O^4$, eine dem schwefligsauren Chlorvinafer (Aethylthionchlorür von CARIUS) sehr ähnliche Flüssigkeit. KOLBE (*Ann. Pharm.* 112, 241 und 119, 152). — Bei vorsichtiger Destillation von *isäthionsaurem Baryt* mit überschüssigem Fünffach-Chlorphosphor werden Zweifach-Chlorvine, chlorschweflige Säure und Phosphoroxychlorid gebildet. $C^4H^5BaO^2, 2SO^3 + 3PCl^5 = C^4H^4Cl^2 + 2SOCl + 3PO^2Cl^3 + BaCl + HCl$. CARIUS (*Ann. Pharm.* 124, 257).

Althionsäure. $C^4H^6O^2, 2SO^3$. (IV. 737.)

BERTHELOT's stabilere weinschwefelsaure Salze scheinen mit REGNAULT's althionsauren Salzen identisch zu sein. (Vergl. Weinschwefelsäure.)

* Bisulfätholsäure oder äthylenschweflige Säure. $2\,HO, C^4H^4O^2, 4\,SO^2$. (IV. 740.)

Buckton und Hofmann (1856). *Ann. Pharm.* 100, 148; *Chem. Centr.* 1856, 164; *Chem. Soc. Qu. J.* 9, 241; *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 366.

H. L. Buff. *Ann. Pharm.* 100, 232; *Chem. Gaz.* 1856, 416; *N. J. Pharm.* 30, 8; *N. Sill. Am. J.* 23, 176.

Husemann. *Ann. Pharm.* 126, 272; *Chem. Centr.* 1864, 66.

Disulfätholsäure, Buckton und Hofmann. $\left.\begin{matrix}(S^2O^2)^2\\ C^4H^4, H^2\end{matrix}\right\}O^8$, Husemann.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Einwirkung von Nordhäuser Vitriolöl auf Propionamid oder Propionitril. Man vermischt in einer Retorte gleiche Volume möglichst wasserfreien Propionamids und Nordhäuser Vitriolöls und erhitzt gleichmässig bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung und des Destillirens von Metacetonsäure. Der feste Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung zuerst mit kohlensaurem Baryt, dann nach dem Filtriren weiter mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Das Filtrat liefert beim Abdampfen neben einem krystallinischen ein völlig unkrystallisirbares Ammoniaksalz, von welchem man ersteres durch Waschen mit verdünntem Weingeist befreit. Darauf verwandelt man es in das Bleisalz, dessen wässrige Lösung nach der Zersetzung mittelst Hydrothion beim Verdunsten die reine Säure liefert. Buckton und Hofmann. — 2. Durch Behandlung von Schwefelcyanvine mit erwärmter, nicht zu verdünnter Salpetersäure. Man erhitzt bis zum Aufhören der rothen Dämpfe und verdunstet unter wiederholtem Wasserzusatz, bis die Salpetersäure entfernt ist. Buff. — 3. Durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelvine mit rauchender Salpetersäure. Man erwärmt die Auflösung unter wiederholtem Wasserzusatz so lange im Wasserbade, bis die überschüssige Salpetersäure möglichst verjagt ist, sättigt darauf mit kohlensaurem Bleioxyd und zerlegt das beim Verdunsten des Filtrats krystallisirende Bleisalz in wässriger Lösung durch Hydrothion. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird vorsichtig verdunstet, zuletzt über Schwefelsäure. Husemann.

Eigenschaften. Syrupdicke, allmälig krystallinisch erstarrende Masse. Buckton und Hofmann. Buff. Weisse, strahlig krystallinische Masse mit 2 At. Wasser, die bei 100° fortgehen. Zerfliesst in wenigen Minuten an der Luft. Schmilzt wasserhaltig bei 60°, wasserfrei bei 94°, erst bei 60° wieder erstarrend. Husemann.

	Bei 100° getrocknet		Husemann, Mittel
4 C	24	12,63	12,60
6 H	6	3,15	3,35
4 S	64	33,68	33,07
12 O	96	40,54	—
$2\,HO, C^4H^4O^2, 4\,SO^2$	190	100,00	

Zersetzungen. Wird in höherer Temperatur zersetzt. Husemann.

Verbindungen. Löst sich ausser in *Wasser* auch leicht in *Weingeist.* Husemann. Die *Salze* werden durch Auflösen der Metalloxyde oder kohlensauren Metalloxyde in der wässrigen Säure, oder durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst der schwefelsauren Metalloxyde erhalten. Sie sind fast sämmtlich leicht löslich und krystallisiren gut. Saure Salze sind sehr schwierig zu erhalten. Husemann.

Aethylenschwefligsaures Ammoniak. $2NH^4O, C^4H^4O^2, 4SO^2$. — Regelmässige Würfel oder vierseitige Prismen. BUCKTON und HOFMANN. Schöne, zwei- und eingliedrige, öfters zolllange Prismen. HUSEMANN. (Näheres über Krystallf. v. HUSEMANN s. *Ann. Pharm.* 126, 275). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Vinäther. BUCKTON und HOFMANN. Hält 28,58 Proc. S und 16,0 NH^3 (Rechn. 28,57 S und 16,07 NH^3). BUFF.

Aethylenschwefligsaures Kali. a. *Neutrales.* $2KO, C^4H^4O^2, 4SO^2$. — Farblose, wasserfreie, zwei- und eingliedrige, vierseitige Prismen. HUSEMANN. Hält 29,36—29,42 Proc. K, BUFF, 29,15 Proc. K, HUSEMANN, (Rechn. 29,38 K).

b. *Saures.* $KO, HO, C^4H^4O^2, 4SO^2 + 3Aq$. — Man verdunstet die mit einem grossen Ueberschuss freier Säure versetzte wässrige Lösung des neutralen Salzes in der Kälte über Schwefelsäure. — Weisse, harte Krystallkrusten, die ihr Krystallwasser bei 120° vollständig verlieren. Verdampft man die wässrige Lösung im Wasserbade, so krystallisirt neutrales Salz. Hält 10,11 Proc. Krystallwasser und 15,48 K (Rechn. 10,59 Krystallwasser und 15,28 K). HUSEMANN.

Aethylenschwefligsaures Natron. $2NaO, C^4H^4O^2, 4SO^2 + 5Aq$. — Sehr schöne, wasserklare, zwei- und zweigliedrige Achtflächner, deren Krystallwasser bei 100° fortgeht. Hält 19,64 Proc. HO und 16,32 Na (Rechn. 19,61 HO und 16,48 Na). HUSEMANN.

Aethylenschwefligsaurer Baryt. a. *Wasserfreier.* — Sechsseitige, sternförmig gruppirte Platten. BUCKTON und HOFMANN. Stumpfe Quadratachtflächner. BUFF. Feine, weisse, zwei- und eingliedrige Prismen. HUSEMANN. Bleibt noch bei 180° unverändert, schwärzt sich aber in höherer Temperatur unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe.

			BUCKTON u. HOFMANN	BUFF	HUSEMANN
4 C	24	7,38	—	—	—
4 H	4	1,23	—	—	—
4 S	64	19,69	19,68	—	19,81
12 O	96	29,55	—	—	—
2 Ba	137	42,15	42,36	42,04	41,87
$2BaO, C^4H^4O^2, 4SO^2$	325	100,00			

b. *Wasserhaltiger.* $2BaO, C^4H^4O^2, 4SO^2 + 4HO$. — Krystallisirt aus der unmittelbar erhaltenen, noch gelb gefärbten Lösung der rohen Säure nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt beim freiwilligen Verdunsten. — Kleine, sehr scharfe, vielfach scheibenförmig gruppirte, zwei- und zweigliedrige Octaëder. Löst sich schwerer als das wasserfreie Salz in Wasser und geht auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht in dieses über. Verliert das Krystallwasser bei 100—120° vollständig. Die Krystalle halten 9,80 Proc. HO und das entwässerte Salz 42,08 Proc. Ba und 20,01 S (Rechn. 9,96 HO und wasserfrei 42,19 Ba und 19,68 S). HUSEMANN.

Aethylenschwefligsaurer Kalk. $2CaO, C^4H^4O^2, 4SO^2$. — Kleine, wasserfreie, durchsichtige, sehr scharfe, fast quadratische, rhombische Täfelchen. Etwas schwierig in Wasser löslich. Hält 17,34 Proc. Ca (Rechn. 17,54 Ca). HUSEMANN.

Aethylenschwefligsaure Bittererde. 2 MgO, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2 + 6 Aq. — Farblose, zwei- und eingliedrige Prismen. Die Hälfte des Krystallwassers geht bei 100°, die andere Hälfte erst bei 180° fort. Verliert bei 180° 20,96 Proc. HO und hält entwässert 11,17 MgO (Rechn. 20,30 HO und wasserfrei 11,32 MgO). Husemann.

Aethylenschwefligsaures Zinkoxyd. 2 ZnO, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2 + 12 Aq. — Perlglänzende, zwei- und eingliedrige Täfelchen. Das letzte Sechstel des Krystallwassers geht erst bei 175° fort, Das entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch. Verliert bei 175° 30,48 Proc. HO und hält entwässert 25,51 Zn (Rechn. 29,91 HO und wasserfrei 25,69 Zn). Husemann.

Aethylenschwefligsaures Bleioxyd. 2 PbO, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2 + 3 Aq. — Weisse, zu Krusten vereinigte Blättchen. Das Wasser geht bei 100° völlig fort. Verliert bei 100° 6,28 Proc. HO (Rechn. 6,39 HO). Husemann.

Aethylenschwefligsaures Kupferoxyd. 2 CuO, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2 + 8 Aq. — Hellblaue, durchsichtige, zwei- und eingliedrige, vierseitige Prismen. 5 At. Krystallwasser gehen bei 100°, die letzten 3 At. erst bei 170° fort. Verliert bei 170° 22,20 Proc. HO und hält entwässert 24,98 Cu (Rechn. 22,26 HO und wasserfrei 25,2 Cu). Husemann.

Aethylenschwefligsaures Quecksilberoxydul. 2 Hg^2O, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2 + 2 Aq. — Weisse, schwer lösliche Krusten. Zerlegen sich mit vielem Wasser, besonders beim Erwärmen in schwer lösliches, basisches Salz und leicht lösliches saures Salz. Verliert bei 120° 3,07—3,2 Proc. HO und hält entwässert 67,87 Proc. Hg (Rechn. 2,99 HO und wasserfrei 68,01 Hg). Husemann.

Aethylenschwefligsaures Quecksilberoxyd. 2 HgO, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2 + 12 Aq. — Lange, dünne, zwei- und eingliedrige, sehr leicht lösliche Prismen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Verliert bei 100° 21,86 Proc. HO (Rechn. 21,77 HO). Husemann.

Aethylenschwefligsaures Silberoxyd. — a. *Neutrales.* 2 AgO, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2. — Farblose, dünne, zwei- und eingliedrige Täfelchen. Hält 5,98 Proc. C, 1,08 H und 53,42 Ag (Rechn. 5,94 C, 0,99 H und 53,46 Ag). Husemann. Die Lösung schwärzt sich beim Sieden. Buckton und Hofmann.

b. *Saures.* 2 AgO, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2 + HO, AgO, $C^4H^4O^2$, 4 SO^2 + 24 Aq. — Man versetzt die Lösung des neutrales Salzes mit einem beträchtlichen Ueberschuss der freien Säure und verdunstet über Schwefelsäure. — Milchweisse, kugelige Krystallgruppen. Das Krystallwasser entweicht bei 120°. Das entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch. Verliert bei 120° 24,21 Proc. HO und hält entwässert 46,39 Ag (Rechn. 23,55 HO und 46,22 Ag). Husemann.

Essig-Schwefelsäure. $C^4H^4O^4$, 2 SO^3. (IV. 741.)

Bildung. 2. Bei Behandlung von Sulfoglycolsäure (s. unten) mit verdünnter Salpetersäure. Carius (*Ann. Pharm.* 124, 52).

Verbindungen. *Essigschwefelsaurer Baryt.* — Hält 2 At. Krystallwasser, die bei 250—260° fortgehen. (Gefunden nach dem Trocknen im Vacuum 6,46 Proc. HO, berechnet für $C^4H^2Ba^2O^4, 2SO^3 + 2Aq.$: 6,14 Proc. HO). CARIUS.

* Aethylenbisulfoxydhydrat. $C^4H^4S^2O, HO$. (IV. 744.)

F. GUTHRIE (1862). *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 228; *Ann. Pharm.* 121, 111; *Chem. Centr.* 1862, 711; *Chim. pure* 4, 224.

Bildung und Darstellung. Man erwärmt weingeistiges Einfach-Chlorschwefelvine mit einem geringen Ueberschuss von weingeistigem Kali, filtrirt vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab, verdunstet den Weingeist und wäscht den Rückstand mit Wasser.

Gelbliche Flüssigkeit. Riecht eigenthümlich. Wirkt heftig auf die Schleimhaut. — Löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Vinäther. GUTHRIE.

			GUTHRIE
4 C	24	31,17	31,33
5 H	5	6,49	6,67
2 S	32	41,56	42,26
2 O	16	20,78	—
$C^4H^4S^2O, HO$	77	100,00	

* Schwefelformevinafer. $C^4H^4, HS + C^2H^2, HS$. (IV. 744.)

CARIUS (1861). *Ann. Pharm.* 119, 313; *J. pr. Chem.* 86, 53; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 472.

Aethylmethylsulfid = $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} S^2$ der Typentheorie.

Darstellung. Entsteht beim Erhitzen von Bisulfophosphorvinafer mit dem doppelten Volum völlig entwässertem Holzgeist im zugeschmolzenen Rohr auf 150° als dünne, bräunliche Flüssigkeit neben einer fast farblosen, glasartigen Masse, welche Aethyl- und Biäthylsulfophosphorsäure und etwas Phosphorsäure enthält. Man reinigt durch Destillation.

Eigenschaften. Farblose, sehr dünne Flüssigkeit. Kocht bei 58,8—59,5° unter 0,757 Met. Druck. Riecht unangenehm. Dampfdichte 2,6090.

			CARIUS, Mittel		Maass	Dichte
6 C	36	47,37	47,42	C-Dampf	6	2,4960
8 H	8	10,53	10,47	H-Gas	8	0,5444
2 S	32	42,10	42,08	S-Dampf	1	2,2184
$C^6H^8S^2$	76	100,00	99,97	Afer-Dampf	2	5,2588
					1	2,6294

Versetzt man in weingeistiger Lösung mit Einfach-Chlorquecksilber, so werden kleine, glänzende, in kaltem Weingeist sehr schwer lösliche Blättchen von *Chlorquecksilber-Schwefelformevinafer*, $C^4H^5S, C^2H^3S + 2HgCl$, ausgeschieden. Halten 8,92 Proc. S (Rechn. 9,22 S). CARIUS.

* Schwefelkohlenstoff-Formevinester. $C^8H^8S^4O^2 = C^2H^3O, CS^2 + C^4H^5O, CS^2$. (IV. 744.)

CHANCEL (1850). *Laur.-Gerh. Compt. rend.* 1850, 403; *Ann. Pharm.* 79, 93. — *Compt. rend.* 32, 587; *J. pr. Chem.* 53, 111.

Zweifach-geschwefeltes Carbomethylovinid, CHANCEL.

Methyläthyloxysulfocarbonat = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^2H^3, C^4H^5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Man destillirt gleiche Atome xanthonsaures und methylschwefelsaures Kali. $C^4H^5KO^2, C^2S^4 + C^2H^3KO^2, 2\,SO^3 = C^2H^3O, C^4H^5O, C^2S^4 + 2\,(KO, SO^3)$.

Eigenschaften. Hellgelbe Flüssigkeit von 1,123 spec. Gew. bei 11°. Kocht bei 179° und destillirt unverändert. Dampfdichte 4,652. Riecht stark und ätherisch, schmeckt süss.

			CHANCEL		Maass	Dichte
8 C	48	35,3	35,7	C-Dampf	8	3,3280
8 H	8	5,9	6,0	H-Gas	8	0,5544
4 S	64	47,0	—	S-Dampf	2	4,4372
2 O	16	11,8	—	O-Gas	1	1,1093
C^2H^3O, C^4H^5O, C^2S^4	136	100,0		Ester-Dampf	2	9,4289
					1	4,7144

Zersetzungen. Brennt angezündet mit blauer Flamme. — Verwandelt sich mit *Ammoniak* in Xanthogenamid und Methylmercaptan. CHANCEL.

Schwefelkohlenstoffvinester. C^4H^5O, CS^2. (IV. 744.)

DEBUS. *Ann. Pharm.* 75, 124; *Chem. Centr.* 1851, 225.

Aethyloxysulfocarbonat oder *Xanthogensäure-Aethyläther* = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}$ der Typentheorie.

Bildung. 2. Bei der trocknen Destillation von DESAINS' Verbindung C^4H^5O, C^2S^4 (DEBUS' Aethyl-Bioxysulfocarbonat. Vergl. IV. 745 u. weiter unten). — 3. Beim Behandeln von xanthogensaurem Kali mit Chlorvinafer.

Darstellung. 2. Man erhält eine Mischung von weingeistigem xanthogensaurem Kali und der erforderlichen Menge Chlorvinafer 5—6 Tage auf einer Temperatur von 12—18° und versetzt darauf mit dem zweifachen Volum Wasser. Der sich ausscheidende Ester wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Man sammelt das bei 200° Uebergehende.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,07. Kocht bei 200°.

Zersetzungen. *Ammoniak* ist in wässriger Lösung ohne Einwirkung. Leitet man aber in eine weingeistige Lösung des Esters trocknes Ammoniakgas, so wird Xanthogenamid neben Schwefelvinafer und Schwefelammonium gebildet. — Bei Behandlung mit kaltem, conc., *weingeistigem Kali* entsteht weinschwefelkohlensaures Schwefelkalium neben Mercaptan. — Weingeistiges *Hydrothion-Schwefel-*

kalium verwandelt sich mit dem Ester in xanthogensaures Kali und Mercaptan. $2(C^4H^5O, CS^2) + KS, HS = C^4H^5KO^2, 2CS^2 + C^4H^6S^2$. Debus.

* Kohlensaurer Schwefelvinafer. C^4H^5S, CO^2. (IV. 744.)

Debus (1850). *Ann. Pharm.* 75, 136; *Chem. Centr.* 1851, 225.

Kohlensaures Schwefeläthyl, Debus.

Aethylsulfocarbonsäure-Aethyläther $= \left.\begin{matrix}C^2S^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$ oder $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 1. Bei der trocknen Destillation von Desains' Verbindung $C^6H^5S^4O^2$ (Debus' Aethyl-Bioxysulfocarbonat). Dabei entsteht gleichzeitig Schwefelkohlenstoffvinester. $C^4H^5O^2, 2CS^2 = C^4H^5S, CO^2 + CS^2 + S$. — $C^4H^5O^2, 2CS^2 = C^4H^5O, CS^2 + CO + 2S$. — 2. Durch Behandlung von weinschwefelkohlensaurem Schwefelkalium mit Chlorvinafer. $KS, C^4H^5S, 2CO^2 + C^4H^5Cl = KCl + 2(C^4H^5S, CO^2)$. Die Ausbeute ist nur eine geringe, da bei der langen für die Umsetzung erforderlichen Zeit der grösste Theil des Kalisalzes in kohlensaures Kali, Weingeist und Hydrothion zerfällt.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,032 spec. Gew. bei 1°. Kocht bei 161—162°. Riecht angenehm ätherisch.

			Debus, Mittel
5 C	30	44,77	44,21
5 H	5	7,46	7,61
S	16	23,88	24,71
2 O	16	23,89	—
C^4H^5S, CO^2	67	100,00	

Zersetzungen. Beim Erwärmen mit *Vitriolöl* wird schweflige Säure entwickelt. — Conc. *Salpetersäure* zersetzt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. — Leitet man in die weingeistige Lösung trocknes *Ammoniak* und verdunstet, so erhält man lange, gelbe, noch nicht näher untersuchte Nadeln, untermengt mit einem farblosen, gallertartigen Körper, die sich beide leicht in Wasser und Weingeist lösen und daher nicht durch Krystallisiren getrennt werden können. — Eine concentrirte weingeistige Lösung des kohlensauren Schwefelvinafers erstarrt mit weingeistigem *Kali* bei 5° nach längerer Zeit zu einem Krystallbrei von weinschwefelkohlensaurem Schwefelkalium. Gleichzeitig entstehen Weingeist, Mercaptan, kohlensaures Kali und Schwefelkalium. — Mischt man mit weingeistigem *Hydrothion-Schwefelkalium*, digerirt einige Stunden bei 10—15° und erkältet dann auf 0°, so krystallisirt weinschwefelkohlensaures Schwefelkalium. $2(C^4H^5S, CO^2 + KS, HS = KS, C^4H^5S, 2CO^2 + C^4H^6O^2$.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, aber leicht in *Weingeist* und *Vinäther*. Debus.

* Weinschwefelkohlensäure. $C^4H^5S, HS, 2CO^2$. (IV. 744.)

Debus (1850). *Ann. Pharm.* 75, 130; *Chem. Centr.* 1851, 225.

Kohlensaures Aethyl-Wasserstoffsulfuret, Debus.

Aethylsulfocarbonsäure = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^4H^5,H\end{matrix}\right\}O^4$ oder $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^4H^5,H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}$ der Typentheorie.

Im freien Zustande noch unbekannt.

Verbindungen. Weinschwefelkohlensaures Schwefelkalium. — Bildet sich bei Behandlung von Schwefelkohlenstoffvinester mit weingeistigem Kali, sowie bei Einwirkung von weingeistigem Kali oder Hydrothion-Schwefelkalium auf kohlensauren Schwefelvinafer. Zur Darstellung vermischt man 1 Th. Schwefelkohlenstoffvinester und 2 Th. Kali in concentrirter weingeistiger Lösung, erhält einige Stunden auf 10° und erkältet dann auf 0°. Die entstehenden Krystalle werden durch Auflösen in wenig Weingeist von 20° und Erkälten auf 0° wiederholt umkrystallisirt. Lange, dünne Nadeln, oder bei langsamer Krystallisation farblose, glänzende Prismen.

			Debus, Mittel
6 C	36	24,94	—
5 H	5	3,46	—
2 S	32	22,17	21,96
4 O	32	22,20	—
K	39,3	27,23	27,05
$KS,C^4H^5S,2CO^2$	144,3	100,00	

Hält sich trocken unverändert, zerlegt sich aber im feuchten Zustande auch in verschlossenen Gefässen theilweise in Hydrothion, saures kohlensaures Kali und Weingeist. Die nämliche Zersetzung erfolgt rasch beim Kochen der wässrigen oder weingeistigen Lösung. $KS,C^4H^5S,2CO^2 + 3HO = KO,2CO^2 + 2HS + C^4H^6O^2$. — Schmilzt beim *Erwärmen* unter Schwärzung und Entwicklung nach Schwefelkohlenstoffvinester riechender Dämpfe. — Wässrige *Säuren* zersetzen unter Bildung von Weingeist, Kohlensäure, Hydrothion und eines Kalisalzes derselben. Trockne Salzsäure verhält sich ähnlich. — Bei Behandlung mit *Jod* entsteht Zweifach-kohlensaures Zweifach-Schwefeläthyl. $KS,C^4H^5S,2CO^2 + J = KJ + C^4H^5S^2,2CO^2$. — Kocht man die wässrige Lösung mit *Bleioxydhydrat* und *Kali*, so entstehen kohlensaures Kali, Schwefelblei und Weingeist. $KS,C^4H^5S,2CO^2 + KO + 2(PbO,HO) = 2(KO,CO^2) + 2PbS + C^4H^6O^2$. — Löst sich leicht in Wasser und warmem Weingeist, sehr wenig in Vinäther.

Weinschwefelkohlensaures Schwefelzink. $ZnS,C^4H^5S,2CO^2$. — Man vermischt die concentrirte wässrige Lösung des Kalisalzes mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, verdampft im Vacuum, wobei sich ein Theil des neu gebildeten Zinksalzes unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Schwefelzink zersetzt, erschöpft den trocknen Rückstand mit Weingeist und verdunstet die weingeistige Lösung wiederum im Vacuum. — Weisse, talkartige, stets mit etwas Schwefelzink verunreinigte Masse. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch. Löst sich auch in Weingeist ziemlich leicht.

Weinschwefelkohlensaures Schwefelblei. — Man fällt das Kalisalz mit der genau erforderlichen Menge essigsauren Bleioxyds und

krystallisirt den weissen, krystallinischen Niederschlag aus Weingeist. — Glänzend weisse, concentrisch vereinigte Nadeln.

			Debus, Mittel
6 C	36	17,24	17,20
5 H	5	2,39	2,35
2 S	32	15,32	—
4 O	32	15,34	—
Pb	103,8	49,71	49,43
PbS, C^4H^5S, 2 CO^2	208,8	100,00	

Zerfällt erwärmt schon bei 100° in Schwefelblei und eine sich verflüchtigende ätherartige Substanz. — Beim Kochen mit *Wasser* wird Schwefelblei abgeschieden und ein eigenthümlich widrig riechender Körper gebildet. — Verdünnte *Mineralsäuren* und *Jod* verhalten sich wie gegen das Kalisalz. — Die *kalische* Lösung scheidet allmälig beim Stehen, rasch beim Erwärmen Schwefelblei ab. — *Schwefelkalium* zersetzt in Schwefelblei und weinschwefelkohlensaures Schwefelkalium — Löst sich in Wasser nicht, schwierig in Weingeist und Vinäther.

Halb-Schwefelkupfer- weinschwefelkohlensaures Schwefelkupfer. — Kupfervitriol fällt aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes weisses, weinschwefelkohlensaures Schwefelkupfer, das aber schon in wenigen Minuten sich in ein gelbliches, schmieriges Gemenge von Halb-Schwefelkupfer- weinschwefelkohlensaurem Schwefelkupfer und Zweifach-kohlensaurem Schwefelvinafer verwandelt. Man wäscht mit Wasser, löst in Weingeist, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Vinäther, der ersteres ungelöst lässt. — Gelbes, krystallinisches Pulver.

			Debus, Mittel
18 C	108	22,04	22,54
15 H	15	3,06	3,31
7 S	112	22,85	21,70
12 O	96	19,59	—
5 Cu	159	32,46	33,38
CuS + 3 (CuS, C^4H^5S, 2 CO^2)	490	100,00	

Wird noch unter 100° theerartig und entwickelt bei stärkerem Erwärmen eine ätherartige Flüssigkeit. — *Vitriolöl* löst ohne Gasentwicklung und auf Wasserzusatz scheiden sich braune Flocken aus. — *Salzsäure* zersetzt leicht in Chlorkupfer und nach Aether riechende gasförmige Körper. — *Salpetersäure* verwandelt in eine gelbe, schmierige Masse. — *Ammoniak* scheidet daraus ein Oel ab. — Löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in *Weingeist*, sehr schwer in *Vinäther*. Debus.

Weinschwefelkohlensaures Schwefelsilber. AgS, C^4H^5S, 2 CO^2. — Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung des Kalisalzes weisse Flocken, die sich rasch zu einer pflasterartigen Masse vereinigen. Zersetzt sich sehr leicht und verhält sich im Uebrigen wie das Bleisalz. Hält 51,31 Proc. Ag. (Rechn. 50,70 Ag). Debus.

* Zweifach-kohlensaures Zweifach-Schwefeläthyl. $C^6H^5S^2O^4 = C^4H^5S^2, 2\,CO^2$. (IV. 744.)

DEBUS (1850). *Ann. Pharm.* 75, 141; *Chem. Centr.* 1851, 225. — *Ann. Pharm.* 82, 253; *Chem. Centr.* 1853, 81.

Aethylmonosulfocarbonsulfid = $\left.\begin{matrix}(C^2O^2)^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\S^4\end{matrix}$ nach KEKULÈ und LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 123, 276).

Bildung und Darstellung. Man trägt in eine weingeistige Lösung von weinschwefelkohlensaurem Schwefelkalium bis zur beginnenden Braunfärbung Jod ein, entfernt den Ueberschuss des letzteren wieder durch etwas weinschwefelkohlensaures Schwefelkalium und verdünnt darauf mit der doppelten Menge Wasser. Das sich abscheidende Oel wird mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser.

			DEBUS, Mittel
6 C	36	34,28	34,60
5 H	5	4,76	4,71
2 S	32	30,48	—
4 O	32	30,48	—
$C^4H^5S^2, 2\,CO^2$	105	100,00	

Zersetzungen. Beim *Erhitzen* des zweifach-kohlensauren Zweifach-Schwefeläthyls entweichen anfangs Gasblasen u. ein angenehm riechender Körper; später wird es dunkelgelb und dickflüssig und stösst stechend riechende Dämpfe aus. Erkaltet erstarrt der Rückstand zu einer amorphen Masse. — *Schwefelsäure* und *Salpetersäure* wirken in der Kälte nicht ein, zersetzen aber beim Kochen. — Leitet man in die vinätherische Lösung trocknes *Ammoniak*gas, so scheidet sich krystallisirter Schwefel ab, und das Filtrat liefert beim Verdunsten Allophanvinester und ein gelbes Oel, wahrscheinlich ein Mehrfach-Schwefeläthyl, sowie geringe Mengen eines in Nadeln krystallisirenden Körpers und einer amorphen, der Stärke ähnlichen Substanz. $2(C^4H^5S^2, 2\,CO^2) + 2\,NH^3 = C^8N^2H^8O^6 + C^4H^5S + 2\,S + HS + 2\,HO$. — Beim Behandeln mit weingeistigem Ammoniak scheint Uräthan gebildet zu werden. — Weingeistiges *Kali* zersetzt zu weinschwefelkohlensaurem Schwefelkalium, Schwefel und Schwefelkalium.

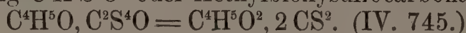
Verbindungen. Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Vinäther*, schwierig in wässrigem Weigeist und ist unlöslich in Wasser.

Wird eine conc. Lösung von weinschwefelkohlensaurem Schwefelkalium mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, der anfangs weisse Niederschlag, nachdem er gelb und schmierig geworden, nach dem Auswaschen mit Wasser in kaltem Weingeist gelöst und der beim Verdunsten der Lösung bleibende Rückstand mit Vinäther ausgezogen, so bleibt Halbschwefelkupfer-weinschwefelkohlensaures Schwefelkupfer (vergl. dieses) ungelöst, während der ätherische Auszug beim Verdunsten die Verbindung $C^4H^5S^2, 2\,CO^2 + C^4H^5S, 2\,CO^2$ hinterlässt. Diese ist, nachdem sie mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet ist, ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Sie zerfällt beim Erwärmen unter Abscheidung von krystallisirtem

Schwefel. Weingeistiges Kali zerlegt zu weinschwefelkohlensaurem Schwefelkalium, kohlensaurem Kali und Schwefel. Debus.

			Debus, Mittel
12 C	72	37,11	36,98
10 H	10	5,15	5,17
3 S	48	24,75	26,61
8 O	64	32,99	—
$C^4H^5S^2, 2CO^2 + C^4H^5S, 2CO^2$	194	100,00	

Verbindung $C^6H^5S^4O^2$ oder Aethylbioxysulfocarbonat (Debus).



$C^4H^5O, C^2S^4O = C^4H^5O^2, 2CS^2$. (IV. 745.)

Debus. *Ann. Pharm.* 72, 1; *Chem. Centr.* 1850, 117; *Chem. Gaz.* 1850, 143. — *Ann. Pharm.* 75, 121; *Chem. Centr.* 1851, 225. — *Ann. Pharm.* 82, 261; *Chem. Centr.* 1853, 81.

Aethyldisulfocarbonsulfid = $\left.\begin{matrix}(C^2S^2)^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\S^4\end{matrix}$ nach Kekulé und Linnemann (*Ann. Pharm.* 123, 276).

Darstellung, 2. Man vertheilt xanthonsaures Bleioxyd in Weingeist und fügt in kleinen Portionen Jod bis zur beginnenden bleibenden Braunfärbung hinzu. Aus dem mit dem gleichen Volum Wasser verdünntem Filtrat vom Jodblei scheiden sich bei etwa 12° innerhalb 10—12 Stunden Krystalle der Verbindung ab. — 3. Man versetzt eine weingeistige Lösung von Kali mit Schwefelkohlenstoff, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, verdünnt mit der doppelten Menge Wasser, fügt ein wenig Jodkalium hinzu und leitet Chlorgas ein bis zur beginnenden Jodfärbung. Das sich ausscheidende Oel wird mit Wasser gewaschen und zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften. Weisse, glänzende, länglich tafelförmige, concentrisch gruppirte Prismen. Schmelzen bei 28° zu einem sehr langsam wieder erstarrenden Oel. Schmecken beissend.

Zersetzungen. Die auf 100—120° *erhitzte* Verbindung krystallisirt nicht mehr. Bei 130° beginnt die Zersetzung und wird bei 170° so lebhaft, dass sie auch ohne weitere Erwärmung sich beendet. Es destilliren unter Entwicklung von Kohlenoxyd Schwefelkohlenstoffvinester, kohlensaurer Schwefelvinafer und Schwefelkohlenstoff über, während Schwefel zurückbleibt. $C^4H\,O^2, 2CS^2 = C^4H^5O, CS^2 + CO + 2S$. — $C^4H^5O^2, 2CS^2 = C^4H^5S, CO^2 + CS^2 + S$. — Leitet man in die weingeistige Lösung *Ammoniak*gas, so krystallisirt Schwefel heraus unter Bildung von xanthonsaurem Ammoniak und Xanthogenamid. $2(C^4H^5O^2, 2CS^2) + 2NH^3 = C^4H^5(NH^4)O^2, 2CS^2 + C^6H\,NS^2O^2 + 2S$. — Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit weingeistigem *Kali* entsteht unter Abscheidung von Schwefel xanthonsaures Kali. $4(C^4H\,O^2, 2CS^2) + 4KO = 3(C^4H^5KO^2, 2CS^2) + C^4H^5KO^2, 2CO^2 + 4S$. — *Hydrothion-Schwefelkalium* zerlegt sich mit der weingeistigen Lösung des Aethylbioxysulfocarbonats in xanthonsaures Kali, Hydrothion und Schwefel. $C^4H^5O^2, 2CS^2 + KS,HS = C^4H^5KO^2, 2CS^2 + HS + S$.

Verbindungen. Löst sich leicht in wasserfreien *Weingeist* und *Vinäther*. Debus.

Xanthonsäure. $C^4H^6O^2, 2\,CS^2 = HO, C^4H^5O, 2\,CS^2$. (IV. 746.)

Aethylbisulfocarbonsäure = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^4H^5,H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}$ der Typentheorie.

Xanthonsaures Ammoniak. $C^4H^5(NH^4)O^2, 2\,CS^2$. — Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in glänzenden, dem Harnstoff ähnlichen Krystallen. Dabei zerfällt ein kleiner Theil unter Bildung von Schwefelcyanammonium und Zweifach-Hythrothion-Ammoniak, was in geringerem Grade auch bei längerer Berührung des Salzes mit wässrigem Ammoniak stattfindet. — Beim Aufbewahren verliert das Salz, sowohl trocken, als in Auflösung Ammoniak. Hält 27,00 Proc. C und 6,83 H (Rechn. 25,90 C und 6,45 H). Debus (*Ann. Pharm.* 72,9).

Xanthonsaures Chromoxyd. — Violettes Anderthalb-Chlorchrom wird mit xanthonsaurem Natron (oder Kali) und überschüssigem Schwefelkohlenstoff in einem mit vorgelegtem Condensationsapparate versehenen Gefässe bis zur Beendigung der Zersetzung gekocht. Nachdem hierauf das ausgeschiedene Chlornatrium durch feine Leinwand abgepresst ist, wird die Flüssigkeit verdunstet und die entstehende Krystallmasse durch Umkrystallisiren aus heissem Schwefelkohlenstoff gereinigt. — Glänzende, dunkelblaue Krystalle. In Schwefelkohlenstoff mit blauvioletter Farbe löslich. Hlasiwetz. (*Ann. Pharm.* 122, 87).

			Hlasiwetz
18 C	108	25,99	25,55
15 H	15	3,61	4,02
6 O	48	11,57	—
12 S	192	46,22	46,37
2 Cr	52,4	12,61	12,85
$C^{12}H^{15}Cr^2O^5, 6\,CS^2$	415,4	100,00	

Xanthonsaure arsenige Säure. — Darstellung wie beim Chromsalz, nur lässt man das Chlorarsen, mit der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt, mittelst eines Tropfapparats langsam in die Schwefelkohlenstofflösung des xanthonsauren Alkalis einfliessen und mässigt erforderlichen Falls die oft sehr stürmische Reaction durch Abkühlen des Gefässes. — Fast farblose, geruchlose, bis zu 1/4 Zoll grosse, dicke, zwei- und eingliedrige Tafeln, welche leicht schmelzen und krystallinisch wieder erstarren. Hlasiwetz.

			Hlasiwetz
18 C	108	24,56	25,16
15 H	15	3,42	3,82
6 O	48	10,98	—
12 S	192	43,83	43,86
As	75	17,12	17,19
$C^{12}H^{15}AsO^6, 6\,CS^2$	438	100,00	

Die Krystalle hinterlassen beim *Erhitzen* in offnen Röhren Schwefelarsen. Sie verbrennen mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. — Kalte und mässig erwärmte *Salzsäure* sind ohne Einwirkung, wird damit aber in geschlossenen Röhren auf 130° erhitzt, so scheidet sich ein Theil des Arsens als Schwefelarsen

aus, und die Flüssigkeit erhält einen knoblauchartigen Geruch. — *Salpetersäure* zersetzt ziemlich schnell schon in der Kälte. HLASIWETZ.

Xanthonsaures Antimonoxyd. — Darstellung mittelst Fünffach-Chlorantimon wie die der Arsen-Verbindung. — Grosse, glänzende, citrongelbe, eingliedrige Krystalle. Zersetzen sich beim Aufbewahren allmälig unter Bildung von Schwefelantimon. HLASIWETZ.

			HLASIWETZ
18 C	108	22,36	22,33
15 H	15	3,10	3,41
6 O	48	9,97	—
12 S	192	39,75	39,91
Sb	120	24,82	24,76
$C^{12}H^{15}SbO^6, 6\,CS^2$	483	100,00	

Xanthonsaures Wismuthoxyd. — Darstellung wie beim Chromsalz. — Stark glänzende, goldgelbe Blättchen und Tafeln. HLASIWETZ.

			HLASIWETZ
18 C	118	18,75	17,77
15 H	15	2,60	2,94
6 O	48	8,35	—
12 S	192	33,33	33,48
Bi	213	36,97	36,51
$C^{12}H^{15}BiO^6, 6\,CS^2$	576	100,00	

Xanthonsaures Zinnoxydul. — Darstellung wie bei der Arsen-Verbindung mittelst Zweifach-Chlorzinn. — Kleine, harte, demantglänzende, gelbe, eingliedrige Krystalle. Etwas schwierig in Schwefelkohlenstoff löslich. HLASIWETZ.

			HLASIWETZ
6 C	36	20,11	19,89
5 H	5	2,79	2,78
2 O	16	8,95	—
4 S	64	35,75	36,02
Sn	58	32,40	32,28
$C^4H^5SnO^2, 2\,CS^2$	179	100,00	

Xanthonsaures Bleioxyd. $C^4H^5PbO^2, 2\,CS^2$. — *Darstellung.* 5. Man versetzt weingeistiges Kali mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat. Nachdem sich unter häufigem Schütteln in 6—8 Stunden ein Theil des Bleioxyds in Schwefelblei verwandelt hat, dem grosse, farblose Krystalle von xanthonsaurem Bleioxyd beigemengt sind, wird filtrirt und das Filtrat so lange mit Wasser verdünnt, als es noch milchig getrübt wird. Nach wenigen Minuten scheiden sich lange, dünne, farblose Nadeln des Bleisalzes aus. DEBUS (*Ann. Pharm.* 72, 9).

Xanthonsaures Eisenoxyd. — Darstellung wie beim Chromsalz. — Grosse, sehr regelmässige, glänzend schwarze, zwei- und eingliedrige Krystalle. Färben Schwefelkohlenstoff noch in kleinster Menge stark dunkelbraunschwarz. Bei längerem Aufbewahren scheidet sich an den Kanten der Krystalle Eisenoxyd aus. Salpetersäure und heisse Salzsäure zersetzen sogleich, kalte Salzsäure allmälig. HLASIWETZ.

			Hlasiwetz
18 C	108	25,77	25,87
15 H	15	3,58	3,85
6 O	48	11,47	—
12 S	192	45,82	45,85
2 Fe	56	13,36	13,46
$C^{12}H^{15}Fe^2O^6, 6\,CS^2$	419	100,00	

Xanthonsaures Kobaltoxydul. — Darstellung wie beim Chromsalz. Grosse, schwarze Krystalle, in Schwefelkohlenstoff mit dunkelgrasgrüner Farbe löslich. Hlasiwetz.

			Hlasiwetz
6 C	36	23,84	25,30
5 H	5	3,31	3,58
2 O	16	10,60	—
4 S	64	42,38	44,70
Co	30	19,87	20,10
$C^4H^5CoO^2, 2\,CS^2$	151	100,00	

Xanthonsaures Nickeloxydul. — Bis ½ Zoll lange, stark glänzende, schwarze, zwei- und eingliedrige Tafeln. In Schwefelkohlenstoff mit intensiv grüngelber Farbe, auch in Aether unzersetzt löslich. Hlasiwetz.

			Hlasiwetz
6 C	36	24,00	24,30
5 H	5	3,33	3,66
2 O	16	10,68	—
4 S	64	42,66	43,19
Ni	29	19,33	19,57
$C^4H^5NiO^2, 2\,CS^2$	150	100,00	

Xanthonsaures Quecksilberoxyd. — Mittelst Einfach-Chlorquecksilber zu erhalten. Atlasglänzende Schuppen. Hlasiwetz.

			Hlasiwetz
6 C	36	16,29	15,85
5 H	5	2,26	2,59
2 O	16	7,25	—
4 S	64	28,96	28,23
Hg	100	45,24	—
$C^4H^5HgO^2, 2\,CS^2$	221	100,00	

* Schwefelkohlenstoff-Aethylenoxyd. $C^4H^4O^2, 2\,CS^2$. (IV. 758.)

A. Husemann (1863). *Ann. Pharm.* 126, 269,

Oxysulfokohlensäure-Aethylenäther, $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}$ der Typentheorie.
Aethylenoxybisulfocarbonat.

Bildung und Darstellung. 1. Man übergiesst Schwefelkohlenstoff-Schwefelvine mit mässig concentrirter kalter Salpetersäure, presst die nach einigen Tagen entstandene weisse Krystallmasse zwischen Fliesspapier ab und krystallisirt sie aus Weingeist um. — 2. Erhitzt man Schwefelkohlenstoff - Schwefelvine mit Zweifach - Bromvine und Wasser einige Stunden in einer mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Retorte auf 150—180° und destillirt darauf die entstandenen

flüchtigen Producte im Wasserstoffstrome ab, so erstarrt das ölige Destillat an einem kühlen Orte zu einer Krystallmasse von Schwefelkohlenstoff-Aethylenoxyd mit nur wenig Biäthylensulfür (s. dieses).

Eigenschaften. Sehr dünne, zolllange, schmale, völlig rectanguläre, zwei- und zweigliedrige Tafeln. Schmelzen bei 31° zu einem farblosen Oel.

			Husemann
6 C	36	30,00	30,04
4 H	4	3,33	3,45
2 O	16	13,34	—
4 S	64	53,33	53,40 im Mittel
$C^4H^4O^2, 2CS^2$	120	100,00	

Zersetzungen. Conc. *Salpetersäure* zersetzt beim Erwärmen zu Bisulfätholsäure und Schwefelsäure. — Bei Einwirkung von *Ammoniak* entstehen Hydrothion-Schwefelvine, Zweifach-Schwefelvine und ein noch nicht näher untersuchter stickstoffhaltiger Körper.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, leicht in *Weingeist, Vinäther, Chloroform und Benzol.* Die drei letzteren Lösungsmittel hinterlassen es beim Verdunsten als farbloses Oel, das erst bei starker Abkühlung oder auf Zusatz eines Krystalls der Verbindung krystallinisch erstarrt. Husemann.

Schwefelkohlenstoff-Schwefelvinafer. $C^5H^5S^3 = C^4H^5S, CS^2$. (IV. 758.)

Trisulfocarbonsäure-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}S^4$ der Typentheorie.

Darstellung. 2. Man sättigt die eine Hälfte von wässrigem Natron mit Hydrothion, fügt die andere hinzu, vermischt mit der etwa erforderlichen Menge Schwefelkohlenstoff und darauf mit viel Weingeist oder Aetherweingeist. Von dem sich abscheidenden flüssigen, dunkelrothen Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium destillirt man den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab und übergiesst es darauf in einem mit aufsteigendem Kühlrohr verbundenen Kölbchen mit dem 2—3-fachen Volum Weingeist und der nicht ganz zureichenden Menge Jodvinafer. Die Einwirkung beendet sich bei tüchtigem Schütteln unter starker Wärmeentwicklung in einer Viertelstunde. Das auf Zusatz von vielem Wasser sich abscheidende Oel wird über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Man sammelt das bei 240° Uebergehende. Husemann (*Ann. Pharm.* 123, 66). (Man vergl. Baudrimont, *Bull. Soc. Chim.* 1862, 14).

Eigenschaften. Klare, goldgelbe, dicke Flüssigkeit. Kocht und destillirt unzersetzt bei 240°. Husemann.

Zersetzungen. Weingeistiges *Ammoniak* zerlegt in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zu Schwefelcyanammonium und Mercaptan. $2(C^4H^5S, CS^2) + 2NH^3 = C^2N(NH^4)S^2 + 2C^4H^6S^2$. Husemann.

Verbindungen. Mit *Brom.* — Schwefelkohlenstoff-Schwefelvinafer vereinigt sich mit Brom ohne merkliche Bildung von Hydrobrom zu einem rothen Krystallbrei, der sich im überschüssigen Brom löst. Beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisiren grosse sechsseitige Prismen, die an der Luft rasch unter Ausstossung von Hydrobromdämpfen zerfallen und sich in Schwefelkohlenstoff-Schwefelvinafer zurückverwandeln. BEREND (*Ann. Pharm.* 128, 333).

			BEREND
5 C	30	18,40	18,09
5 H	5	3,07	3,35
3 S	48	29,45	29,72
Br	80	49,08	49,52
C^4H^5S, CS^2, Br	163	100,00	

Diese Verbindung entspricht der von CAHOURS als Bromsubstitutionsproduct des Schwefelkohlenstoff-Schwefelformafer beschriebenen rothen, krystallinischen Substanz (Vergl. IV, 247), welche wohl auch richtiger als eine Verbindung des Afers mit Brom zu betrachten ist.

* Aethyl-Hydrothio-Carbonsäure. $C^4H^6S^2, 2CS^2 = HS, C^4H^5S, 2CS^2$. (IV. 758.)

CHANCEL (1850). *Compt. rend.* 32, 642; *Instit.* 1851, 138; *J. pr. Chem.* 53, 176; *Chem. Centr.* 1851, 520.

Carbovinate potassique trisulfuré, CHANCEL.

Aethyltrisulfocarbonsäure = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\(C^4H^5)H\end{matrix}\right\}S^4$ der Typentheorie.

Nicht im freien Zustande bekannt.

Aethyl-Hydrothiocarbonkalium. $KS, C^4H^5S, 2CS^2$. — Mercaptumkalium verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff unter Wärmeentwicklung zu Aethyl-Hydrothiocarbonkalium. Weisses, in Wasser und Weingeist lösliches Salz. Zerfällt bei 100° in Fünffach-Schwefelkalium und ein Oel, vielleicht Knoblauchöl. Die mit *Blei-*, *Quecksilber-*, *Silber-* und *Kupfer*salzen entstehenden Niederschläge sind carminroth und in der Wärme sehr veränderlich. CHANCEL.

* Schwefelkohlenstoff-Schwefelvine. $C^4H^4S^2, 2CS^2$. (IV. 758.)

HUSEMANN (1861). *Götting. Nachr.* 1861, 285; *Ann. Pharm.* 123, 83.

Trisulfocarbonsäure-Aethylenäther = $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}S^4$ der Typentheorie.

Darstellung. Man übergiesst in einem mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr verbundenen Kolben flüssiges Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium (vergl. Schwefelkohlenstoff-Schwefelvinafer) mit dem anderthalb- bis zweifachen Volum wasserfreien Weingeists und einer zur Zersetzung nicht völlig ausreichenden Menge von Zweifach-Bromvine. Nachdem an die Stelle der dunkelrothen Schicht des ersteren unter bis zum wallenden Kochen sich steigernder Selbsterhitzung in kurzer Zeit ein dickes, goldgelbes Oel getreten ist, versetzt man mit Wasser, welches nur noch wenig von dem Oel abscheidet, wäscht dieses, trocknet es über Chlorcalcium und löst es in Aetherweingeist. Die Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten an einem möglichst kühlen Orte grosse Krystalle.

Eigenschaften. Durchsichtige, hell goldgelbe, oft 2—3 Zoll lange, vierseitige zwei- und zweigliedrige Prismen. Spec. Gew. 1,4768. Schmelzpunkt 36°,5. Geruch höchst unangenehm und durchdringend.

			Husemann, Mittel
6 C	36	26,47	26,70
4 H	4	2,94	3,04
6 S	96	70,59	70,20
$C^4H^4S^2, 2CS^2$	136	100,00	

Zersetzungen. 1. Bei Behandlung mit trocknem *Chlorgas* entsteht unter starker Erhitzung eine dunkelrothe, destillirbare Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch. — 2. Weingeistiges *Ammoniak* zersetzt zu Schwefelcyanammonium und Hydrothion-Schwefelvine. $C^4H^4S^2, 2CS^2 + 2NH^3 = C^2N(NH^4)S^2 + C^4H^4S^2, 2HS$. — 3. Mit *Hydrothion-Schwefelkalium* entsteht Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium und Hydrothion-Schwefelvine. $C^4H^4S^2, 2CS^2 + 2KHS^2 = 2(KS, CS^2) + C^4H^4S^2, 2HS$. — 4. Mässig verdünnte *Salpetersäure* verwandelt in der Kälte unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure innerhalb einiger Tage in Schwefelkohlenstoff-Aethylenoxyd. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht Bisulfätholsäure (äthylenschweflige Säure) neben Schwefelsäure. — 5. Beim Erhitzen mit *Zweifach-Bromvine* auf 150° in einer aufrecht stehenden Retorte sublimirt Biäthylensulfür. $C^4H^4S^2, 2CS^2 + C^4H^4Br^2 = (C^4H^4)^2, S^4 + C^2S^2Br^2$. Ist dabei Wasser zugegen, so entsteht statt dessen Schwefelkohlenstoff-Aethylenoxyd. $(C^4H^4)^2, S^4 + 2C^2S^2Br^2 + 4HO = 2(C^4H^4O^2, 2CS^2) + 4HBr$.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, träge in *Weingeist*, besser in *Aetherweingeist* und *Vinäther*, äussert leicht in *Schwefelkohlenstoff, Chloroform* und *Benzol.* Husemann.

Wein-Schwefelphosphorsäure oder Aethylsulfophosphorsäure. $2HO, C^4H^5O, PS^2O^3$. (IV. 758.)

Bei Behandlung von völlig wasserfreiem Weingeist mit Chlorschwefelphosphor (PS^2Cl^3) wird nicht Weinschwefelphosphorsäure, sondern Sulfophosphorvinester und Salzsäure gebildet. Carius (*Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren,* 1861, 10).

* Biäthylsulfophosphorsäure. $HO, 2C^4H^5O, PS^2O^3$. (IV. 758.)

Carius (1859). *Ann. Pharm.* 112, 190; *J. pr. Chem.* 79, 375; *Chem. Centr.* 1860, 129; *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 108. — *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren,* 1861, 32; *Ann. Pharm.* 119, 289.

Diäthylmonosulfophosphorsäure = $\left.\begin{matrix}PS^2\\(C^4H^5)^2H\end{matrix}\right\}O^6$ Carius.

Bildung. 1. Beim Kochen von Schwefelphosphorvinester mit Wasser oder Kali. $3C^4H^5O, PS^2O^3 + 2HO = HO, 2C^4H^5O, PS^2O^3 + C^4H^6O^2$. — 2. Beim Erhitzen von Zweifach-Schwefelphosphorvinester mit Weingeist. $3C^4H^5O, PS^4O + C^4H^5O, HO = HO, 2C^4H^5O, PS^2O^3 + 2C^4H^5S$. — 3. Beim Kochen der verdünnten wässrigen Lösung der Biäthylbisulfophosphorsäure. $HO, 2C^4H^5O, PS^4O + 2HO = HO, 2C^4H^5O, PS^2O^3 + 2HS$.

Darstellung. Man kocht die saure Lösung von der Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Weingeist, welche, nachdem daraus durch Wasser der Zweifach-Schwefelphosphorvinester abgeschieden ist, im Wesentlichen Biäthylbisulfophosphorsäure enthält, einige Stunden in einem Kolben, bis neutrales Anderthalb-Chloreisen nicht mehr schwarz und körnig, sondern flockig rothbraun fällt. Die von etwas ausgeschiedenem Schwefel abgegossene Flüssigkeit, welche jetzt Biäthylsulfophosphorsäure und Phosphorsäure enthält, wird mit Einfach-Chlorquecksilber ausgefällt und der entstandene dicke, käsige, nach starkem Pressen bei höchstens 40—50° getrocknete Niederschlag mit kochendem Weingeist oder käuflichem Benzol ausgezogen. Beim Erkalten krystallisirt aus dem Filtrat der grösste Theil des gebildeten *biäthylsulfophosphorsauren Quecksilberoxyds* völlig rein heraus. Dieses zersetzt man in heisser weingeistiger Lösung mittelst Hydrothion und verdunstet das Filtrat anfangs im Wasserbade, später im Vacuum über Schwefelsäure.

Eigenschaften. Farblose, zähe Flüssigkeit, unter der Luftpumpe nach langem Stehen zu zerfliesslichen Nadeln erstarrend. Riecht schwach nach Buttersäure, schmeckt sauer und bitter.

Verbindungen. Die *wässrige* Lösung röthet Lackmus stark. Sie zersetzt sich beim Kochen im concentrirten Zustande rasch, im verdünnten sehr langsam unter Entwicklung von Hydrothion. Sie zerlegt die kohlensauren Salze und gibt mit den löslichen *Blei-*, *Kupfer-*, *Quecksilber-* und *Silber*salzen Fällungen, die ihr Ueberschuss wieder löst. — Ihre *Salze* werden durch andere Säuren nur schwierig völlig zersetzt. Kaltes *Schwefelsäurehydrat* zerlegt zu Schwefelpyrophosphorvinester und zweifach-schwefelsaurem Metalloxyd. $RO, 2C^4H^5O, PS^2O^3 + 2(SO^3,HO) = 2C^4H^5O,PS^2O^3 + RO,HO,2SO^3 + HO$. Sehr concentrirte Salzsäure und kalte Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. scheinen sich ähnlich zu verhalten. *Fünffach-Chlorphosphor* erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur Biäthylbioxysulfophosphorchlorid (s. dieses) neben Chlormetall und Phosphoroxychlorid. *Phosphoroxychlorid* wirkt in gelinder Wärme und bei grossem Ueberschuss ähnlich. Bei Anwendung aber von nur 1 At. Phosphoroxychlorid auf 6 At. Salz entsteht Schwefelpyrophosphorvinester. — Die stark basische Metalloxyde enthaltenden Salze hinterlassen beim Glühen an der Luft metaphosphorsaures Salz.

Biäthylsulfophosphorsaures Ammoniak. — Man behandelt das fein gepulverte Quecksilbersalz mit etwas überschüssigem weingeistigem Schwefelammonium, dampft vorsichtig zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und verdunstet das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum. — Durchscheinende, sehr zerfliessliche Säulchen, anscheinend mit Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther.

Biäthylsulfophosphorsaures Kali. $KO, 2C^4H^5O, PS^2O^3$. — Man digerirt das Quecksilbersalz mit weingeistigem Einfach-Schwefelkalium und verfährt ganz wie beim Ammoniaksalz. — Wasserfreie, harte, zu Gruppen vereinigte, weisse Säulchen, die an der Luft feucht werden. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther.

Biäthylsulfophosphorsaures Natron. $NaO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3 + x\,Aq.$ — Wird wie das Kalisalz dargestellt. — Feine, kurze, zu Häufchen gruppirte Nadeln. Halten Krystallwasser, werden an der Luft feucht und verwittern im Vacuum. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther. Das entwässerte Salz hält 16,44 Proc. S (Rechn. 16,70 S).

Biäthylsulfophosphorsaurer Baryt. $BaO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3$. — Darstellung wie beim Kalksalz, dem es völlig gleicht. Mikroskopisch kleine Krystalle. Liess beim Glühen an der Luft 61,80 Proc. BaO, PO^5 (Rechn. 62,10 BaO, PO^5).

Biäthylsulfophosphorsaurer Kalk. — Man behandelt entweder das Quecksilbersalz mittelst Schwefelcalcium oder man versetzt die unreine Lösung der Säure mit Kalkhydrat bis zur schwach alkalischen Reaction, entfernt dessen Ueberschuss durch Kohlensäure, dampft in gelinder Wärme stark ein, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Vacuum. Es trocknet zu einer voluminösen, kreideartigen Masse ein, die aus langen, breiten, seideglänzenden Nadeln von kalkähnlicher Beschaffenheit besteht. Luftbeständig und schwach nach der Säure riechend. Das trockne Salz zersetzt sich erst über 100°. Es ist sehr reichlich in Wasser, aber nur wenig in Weingeist und Vinäther löslich.

			Carius, Mittel
8 C	48	25,40	25,56
10 H	10	5,29	5,26
P	31	16,41	16,07
2 S	32	16,92	16,91
6 O	48	25,39	—
Ca	20	10,59	20,23
$CaO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3$	189	100,00	

Biäthylsulfophosphorsaures Zinkoxyd. $ZnO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3$. — Man löst Zinkoxyd in der freien Säure und verdunstet im Vacuum. Zu Rinden vereinigte Häutchen mikroskopischer Säulchen. Löst sich ziemlich gut in Wasser, leichter in Weingeist und auch in Vinäther. Hält 15,93 Proc. S (Rechn. 15,87 S).

Biäthylsulfophosphorsaures Bleioxyd. — Die durch essigsaures Bleioxyd in den Lösungen der freien Säure oder ihrer löslichen Salze sich ausscheidenden weissen Flocken ballen sich rasch, besonders beim Erwärmen, zu Körnern zusammen. Nach dem Auswaschen oder Auspressen löst man in heissem Weingeist und krystallisirt durch Verdunsten bei niederer Temperatur. — Farblose, stark glänzende, weiche, brüchige Prismen. Bei Anwendung von Wärme trocknet die Lösung zu einer zähen, durchsichtigen Masse ein, die erst nach Monaten strahlig erstarrt. Schmilzt gegen 100° zum farblosen Oel und bleibt dann lange amorph. Das trockne Salz wird erst über 100°, die weingeistige Lösung aber schon bei längerem Kochen zersetzt. Löst sich nur wenig in Wasser (reichlicher bei Gegenwart von Blei), sehr reichlich aber in Weingeist, Vinäther und Benzol.

			Carius
8 C	48	17,61	17,43
10 H	10	3,67	3,78
P	31	11,37	11,05
2 S	32	11,73	11,92
6 O	48	17,61	—
Pb	104	38,01	37,49
$PbO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3$	273	100,00	

Biäthylsulfophosphorsaures Quecksilberoxyd. $HgO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3$. — Darstellung s. oben. Stark glänzende, talkähnliche Schuppen. Schmelzen über 100° und schwärzen sich unter Zersetzung. Lösen sich kaum in Wasser, leicht in heissem Weingeist, Vinäther und besonders Benzol. Halten im Mittel 11,48 Proc. P und 11,85 S (Rechn. 11,52 P und 11,90 S).

Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit der Säure oder ihren löslichen Salzen augenblicklich Schwefelquecksilber.

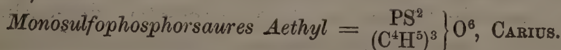
Biäthylsulfophosphorsaures Silberoxyd. — Man fällt das Ammoniak- oder Kalksalz mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd und krystallisirt den käsigen Niederschlag nach dem Auswaschen und Pressen aus warmem wasserfreiem Weingeist. Der beim Erkalten noch gelöst bleibende Rest scheidet sich auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung aus. — Kurze, glasglänzende, mikroskopische Prismen. Schmelzen nicht unzersetzt und werden auch bei längerem Kochen der Lösungen zerlegt. Lösen sich nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist, Vinäther und Benzol.

			Carius
8 C	48	17,33	17,21
10 H	10	3,62	3,64
P	31	11,20	—
2 S	32	11,55	11,47
6 O	48	17,33	—
Ag	108	38,97	39,22
$AgO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3$	277	100,00	

Bittererde-, Nickel-, Kobalt- und *Eisenoxydul*salz sind dem Zinksalz ähnlich. Mit Anderthalb-Chloreisen gibt die Säure einen hellbraunrothen flockigen Niederschlag, der sich nicht in kalter Salzsäure löst und wohl das *Eisenoxydsalz* ist. Carius.

* Schwefelphosphorvinester. $3\,C^4H^5O, PS^2O^3$. (IV. 758.)

Carius (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren*, 1861, 10; *Ann. Pharm.* 119, 289.



Monosulfophosphorsaures Aethyl = $\left.\begin{matrix}PS^2\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}O^6$, Carius.

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt Chlorschwefelphosphor (PS^2Cl^3) mit nicht überschüssigem absolutem Weingeist und dem gleichen Maass Vinäther 1—2 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100—120°, destillirt darauf Vinäther und Chlorvinafer ab, wäscht den rückständigen Schwefelphosphorvinester mit sehr wenig kaltem Wasser und trocknet ihn im warmen Luftstrom oder im Vacuum

über Schwefelsäure. — 2. Man erhitzt das Blei-, Quecksilber- oder Silbersalz der Biäthylsulfophosphorsäure mit Jodvinafer im zugeschmolzenen Rohr. Das entstehende zähe Oel setzt Krystalle einer Verbindung des Schwefelphosphorvinesters mit Jodmetall ab. Letzteres wird zum grösseren Theile durch Kochen der weingeistigen Lösung, der Rest durch Behandlung mit Hydrothion abgetrennt, worauf man das Filtrat verdunstet, den zurückbleibenden Ester mit wenig Wasser wäscht und im Vacuum trocknet. $HgO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3 + C^4H^5J = HgJ + 3\,C^4H^5O, PS^2O^3$.

Eigenschaften. Farbloses, dünnes Oel, von 1,0654 spec. Gew. bei 18°. Destillirt im Kohlensäurestrom beinahe unzersetzt. Riecht nicht unangenehm gewürzhaft.

			Carius
12 C	72	36,36	36,67
15 H	15	7,58	7,52
P	31	15,66	15,40
2 S	32	16,16	16,03
6 O	48	24,24	—
$3\,C^4H^5O, PS^2O^3$	198	100,00	

Zersetzungen. 1. *Erhitzt* man auf 150°, so erfolgt vollständige Zersetzung, indem unter heftigem Kochen Schwefelvinafer und Vinäther verflüchtigt werden, und glasige Phosphorsäure, gemengt mit kohligen Producten, zurückbleibt. — 2. Schüttelt man mit dem gleichen Maass *Schwefelsäurehydrat* zusammen und verdünnt die unter gelinder Erwärmung sich milchig trübende und nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich öliger Schwefelpyrophosphorvinester ab, während neben Schwefelsäure viel Weinschwefelsäure und etwas Biäthylsulfophosphorsäure in Lösung bleiben. — 3. Concentrirte wässrige *Phosphorsäure*, sowie sehr concentrirte Lösungen von *Chlorcalcium* oder *Chlorzink* zersetzen ebenfalls unter Bildung von Schwefelpyrophosphorvinester. — 4. *Fünffach-Chlorphosphor* zerlegt sich mit Schwefelphosphorvinester in Biäthylbioxysulfophosphorchlorid (s. unten), Phosphoroxychlorid und Chlorvinafer. $3\,C^4H^5O, PS^2O^3 + PCl^5 = 2\,C^4H^5O, PS^2O^2Cl + PO^2Cl^3 + C^4H^5Cl$. Beim Erwärmen entsteht ein zweites Chlorid, wahrscheinlich C^4H^5O, PS^2OCl^2, und die Endproducte der Einwirkung sind Chlorschwefelphosphor und Chlorvinafer. — 5. *Jod* und *Phosphor* erzeugen Jodvinafer und ein sich am Lichte bräunendes Oel, wahrscheinlich $2\,C^4H^5O, PS^2O^2J$. — 6. *Salpetersäure* wirkt erst beim Kochen ein unter Bildung von wenig Schwefelsäure und viel weinschwefliger Säure. — 7. *Kali* zersetzt, namentlich in weingeistiger Lösung und beim Erwärmen in Biäthylsulfophosphorsäure (s. diese) und Weingeist. *Wasser* wirkt ähnlich, aber viel langsamer.

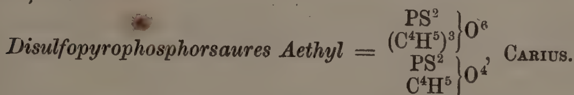
Verbindungen. Löst sich in kaltem *Wasser* ziemlich gut, wird aber durch Kochsalz daraus wieder abgeschieden. Mischt sich mit *Weingeist*, *Vinäther*, *Benzol* in allen Verhältnissen. — Bildet mit den *Jodsalzen* (und Chlorsalzen) des *Bleis*, *Quecksilbers* und *Silbers*

krystallisirbare Verbindungen. Diese werden am besten durch Erhitzen der betreffenden Metalle mit Biäthylsulfophosphorsäure, Jodvinafer und etwas absolutem Weingeist bei 100° bis zur beginnenden Abscheidung von Jodmetall erhalten. Die heiss filtrirte Flüssigkeit erstarrt dann zu Krystallen. Diese schmelzen bei gelindem Erwärmen unzersetzt, lösen sich leicht in Weingeist, zerlegen sich aber beim Kochen ihrer Lösungen.

Jodquecksilber-Schwefelphosphorvinester. HgJ, $3\,C^4H^5O, PS^2O^3$. — Stark glänzende, vierseitige, an den Enden lang zugespitzte Prismen. Halten 30,30 Proc. J (Rechn. 29,89 J). Carius.

* Schwefelpyrophosphorvinester. $2\,C^4H^5O, PS^2O^3$. (IV. 758.)

Carius (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren,* 1861, 63; *Ann. Pharm* 119, 289.



Disulfopyrophosphorsaures Aethyl = $\left.\begin{matrix}PS^2\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}O^6, \left.\begin{matrix}PS^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4$, Carius.

Darstellung. 1. Man erwärmt 6 At. biäthylsulfophosphorsauren Kalk mit 1 At. Phosphoroxychlorid 1—2 Stunden lang im Wasserbade, zieht den gebildeten Ester aus der halbflüssigen Masse mittelst Vinäther oder besser Schwefelkohlenstoff aus, destillirt das Lösungsmittel ab und wäscht zuerst mit Kochsalzlösung, dann mit wenig kaltem Wasser. — 2. Man fügt zu 1 At. erkaltetem Schwefelphosphorvinester 1 At. Fünffach-Chlorphosphor, wäscht nach beendigter Einwirkung zur Zersetzung und Entfernung des entstandenen Phosphoroxychlorids erst einmal mit kaltem Wasser, dann wiederholt mit Kochsalzlösung, endlich nochmals mit wenig kaltem Wasser und reinigt und trocknet darauf bei gelinder Wärme im Luftstrom.

Eigenschaften. Farbloses Oel, schwerer als Wasser, von schwachem Geruch. Destillirt mit Wasserdämpfen theilweise unzersetzt über.

			Carius, Mittel
8 C	48	29,82	29,89
10 H	10	6,21	6,47
P	31	19,25	19,01
2 S	32	19,87	20,06
5 O	40	24,85	—
$2\,C^4H^5O, PS^2O^3$	161	100,00	

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* in Schwefelvinester und Phosphorsäure. — 2. Beim Erhitzen mit *Wasser* oder rascher beim Auflösen in weingeistigem *Kali*hydrat oder Zweifach-Hydrothion-Ammoniak wird Biäthylsulfophosphorsäure gebildet. $2\,C^4H^5O, PS^2O^3 + KO, HO = KO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3 + HO$. — 3. Versetzt man die weingeistige Lösung des Esters mit weingeistigem salpetersaurem Silberoxyd oder essigsaurem Bleioxyd, so krystallisiren flache Nadeln des Silbersalzes oder rhombische Blättchen des Bleisalzes der *Triäthylbisulfopyrophosphorsäure* = $HO, 3\,C^4H^5O, 2\,PS^2O^3$. Hydrothion macht daraus in weingeistiger Lösung nicht diese Säure, sondern Biäthylsulfophosphorsäure frei.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser*, daraus durch Kochsalz unverändert wieder abscheidbar. Mischt sich mit *Weingeist*, *Vinäther* und *Benzol*. Carius.

* Biäthylbisulfophosphorsäure. $HO, 2C^4H^5O, PS^4O = HS, 2C^4H^5S, PSO^4$. (IV. 758.)

Carius (1859). *Ann. Pharm.* 112, 190; *J. pr. Chem.* 79, 375; *Chem. Centr.* 1860, 129; *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 108. — *Beitrag z. Theor. d. mehrbas. Säuren*, 1861, 41; *Ann. Pharm.* 119, 289.

Diäthyldisulfophosphorsäure = $\left.\begin{matrix} PS^2 \\ (C^4H^5)^2H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^4 \\ S^2 \end{matrix}$, Carius.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Weingeist. $5C^4H^6O^2 + 2PS^5 = HO, 2C^4H^5O, PS^4O + 3C^4H^5O, PS^4O$. — 2. Bei Einwirkung von gewöhnlicher Phosphorsäure auf Mercaptan. $5C^4H^6S^2 + 2PO^5 = HO, 2C^4H^5O, PS^4O + 2C^4H^5O, C^4H^5S, PS^5$. — 3. Beim Kochen von Zweifach-Schwefelphosphorvinester mit Wasser. — 4. Beim Aufbewahren der Biäthyltrisulfophosphorsäure und Biäthylquadrisulfophosphorsäure (s. diese) in wässriger Lösung.

Darstellung. Man übergiesst 1 At. grob gepulverten Fünffach-Schwefelphosphors in einem geräumigen, gut gekühlten Kolben mit 5 At. völlig wasserfreien Weingeists und erwärmt gegen Ende der sehr heftigen Einwirkung, während welcher viel Hydrothion entwickelt wird, auf dem Wasserbade, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Aus dem Product, einer Lösung von Zweifach-Schwefelphosphorvinester in Biäthylbisulfophosphorsäure wird ersterer durch Wasser abgeschieden. Die abgegossene saure Flüssigkeit wird mit essigsaurem Bleioxyd oder Einfach-Chlorquecksilber ausgefällt und der gewaschene und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Niederschlag aus heissem Weingeist oder besser aus Benzol krystallisirt. Das nun reine Blei- oder Quecksilbersalz zerlegt man, in absolutem Weingeist vertheilt, mittelst Hydrothiongas, filtrirt, verdampft bei 30—40°, nimmt den öligen Rückstand in wenig Wasser auf und verdunstet nach nochmaligem Filtriren im Vacuum.

Eigenschaften. Farbloser, zäher Syrup, bisweilen feine Nadeln enthaltend. Röthet Lackmus stark. Riecht eigenthümlich, schmeckt sauer und bitter.

Zersetzungen. Zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen langsam, rasch über 100° unter schäumender Entwicklung von Mercaptan und Schwefelvinafer; rückständig bleibt eine zerfliessliche, mit Wasser Hydrothion entwickelnde Masse.

Verbindungen. Die verdünnte *wässrige* Lösung zerlegt sich beim Erwärmen unter Bildung von Biäthylsulfophosphorsäure (siehe diese). Die *Salze* sind starken Säuren gegenüber sehr beständig und werden beim Erwärmen meistens unter 100° noch nicht zersetzt. Bei stärkerem Erhitzen geben sie schwefel- und phosphorhaltige Producte aus und lassen Schwefelmetall und phosphorsaures Salz zurück. — Beim Zusammenreiben mit *Vitriolöl* wird nach einiger Zeit schweflige Säure entwickelt und auf Zusatz von Wasser alsdann ein Oel abgeschieden, das aus weingeistiger Lösung in schmalen, 6seitigen rhombischen Tafeln oder gradvierseitigen Blättchen krys-

tallisirt und wahrscheinlich Zweifach-Schwefelpyrophosphorvinester ist. — Bei Einwirkung von *Fünffach-Chlorphosphor* auf die Salze entstehen Chlormetall, Phosphoroxychlorid und Biäthyloxybisulfophosphorchlorid ($2\,C^4H^5O, PS^4Cl$), welches aber durch überschüssigen Chlorphosphor weiter zerlegt wird. *Phosphoroxychlorid* wirkt bei höherer Temperatur ähnlich.

Biäthylbisulfophosphorsaures Ammoniak. — Man verdampft das feingeriebene Blei- oder Quecksilbersalz mit überschüssigem weingeistigem Zweifach-Hydrothion-Ammoniak zur Trockne, nimmt in wenig Wasser auf und verdunstet das Filtrat im Vacuum. — Wasserfreie, sehr zerfliessliche, talkähnliche Schuppen, von schwachem Geruch. Löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther.

			CARIUS
8 C	48	23,63	23,84
14 H	14	6,90	7,28
P	31	15,27	15,07
N	14	6,90	—
4 S	64	31,53	31,37
4 O	32	15,77	—
$NH^4O, 2\,C^4H^5O, PS^4O$	203	100,00	

Biäthylbisulfophosphorsaures Natron. — Wird mittelst nicht überschüssigen Schwefelnatriums wie das Ammoniaksalz erhalten. — Rhombische Blättchen mit 6 At. Krystallwasser, das über Schwefelsäure im Vacuum völlig fortgeht. Zerfliessen an der Luft. Werden erst über 100° zersetzt und hinterlassen beim Glühen metaphosphorsaures Salz mit Spuren von schwefelsaurem Salz. Leicht löslich in Wasser, nicht löslich in absolutem Weingeist.

			CARIUS
8 C	48	18,32	18,15
16 H	16	6,11	6,34
P	31	11,83	11,58
4 S	64	24,42	24,57
10 O	80	30,53	—
Na	23	8,79	—
$NaO, 2\,C^4H^5O, PS^4O + 6Aq.$	262	100,00	

Hält 20,30 Proc. HO und lässt beim Glühen 37,85 Proc. NaO, PO^5 (Rechn. 20,61 Proc. HO und 38,91 NaO, PO^5).

Biäthylbisulfophosphorsaurer Kalk. $CaO, 2C^4H^5O, PS^4O$. — Wird entweder wie das Natronsalz bereitet oder man sättigt die rohe Säure mit Kalkmilch, entfernt deren Ueberschuss durch Kohlensäure, verdampft bei 50—60°, nimmt noch einmal in Wasser auf und verdunstet nach dem Filtriren im Vacuum. — Kleine, vierseitige, rhombische Tafeln, welche wasserfrei und luftbeständig sind. Werden bei 100° noch nicht zersetzt. Die wässrige Lösung gibt in der Wärme Mercaptangeruch aus und scheidet phosphorsauren Kalk ab. — Reichlich in Wasser, aber sehr schwer in Weingeist und nicht in Vinäther löslich. Hält 31,47 Proc. S und lässt beim Glühen 47,49 Proc. CaO, PO^5 (Rechn. 31,22 S und 48,27 CaO, PO^5).

Biäthylbisulfophosphorsaures Bleioxyd. PbO, 2 C^4H^5O, PS^4O. — Darstellung siehe oben. Glänzende, stark gestreifte, grade, wahrscheinlich zwei- und eingliedrige Krystalle, öfters baumförmig gruppirt. Schmelzen bei 75°. Werden erst über 100° zersetzt. Lösen sich nicht in Wasser, aber nach allen Verhältnissen in kochendem Weingeist, während 100 Th. absolut. Weingeist von 51°,5 84,3 Th. und 100 Th. von 10° nur 2,2 Th. lösen. Auch Vinäther und Benzol lösen sehr reichlich. Hält im Mittel 10,58 Proc. P, 22,08 S und 35,81 Pb (Rechn. 10,75 P, 22,17 S und 35,88 Pb).

Biäthylbisulfophosphorsaures Eisenoxyd. Fe^2O^3, 3 (2 C^4H^5O, PS^4O). — Anderthalb-Chloreisen fällt aus der wässrigen Lösung der freien Säure oder ihrer löslichen Salze eine schwarze, körnige, aus rubinrothen, mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehende Masse. Wird beim Erwärmen unter Wasser, oder beim Trocknen rasch zersetzt. Kalte Salzsäure ist ohne Einwirkung. Starker Weingeist löst mit tiefbrauner Farbe. — Das rasch mit kaltem Wasser gewaschene und zwischen Papier gepresste Salz hält 31,43 Proc. S und 9,65 Fe (Rechn. 31,43 S und 9,16 Fe).

Biäthylbisulfophosphorsaures Kupferoxyd. CuO, 2 C^4H^5O, PS^4O. — Der durch Kupfervitriol in der Lösung der freien Säure oder ihrer löslichen Salze entstehende bräunliche, in Wasser unlösliche Niederschlag krystallisirt aus heissem absolutem Weingeist in mikroskopischen Säulchen, welche in grösserer Masse ein fast weisses Pulver darstellen. Hält 29,43 Proc. S (Rechn. 29,53 S).

Biäthylbisulfophosphorsaures Quecksilberoxyd. HgO, 2 C^4H^5O, PS^4O. — Darstellung siehe oben. Lange, stark glänzende, sehr biegsame, gewundene Nadeln, zu einer wolligen, äusserst lockeren Masse vereinigt. Schmilzt erst über 100° nicht ohne Zersetzung. Löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in der Wärme, sehr wenig aber bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeist, Vinäther und Benzol. Die Lösungen scheiden bei längerem Kochen Schwefelquecksilber ab. Hält im Mittel 10,77 Proc. P, 22,78 S und 35,21 Hg (Rechn. 10,87 P, 22,46 S und 35,09 Hg).

Biäthylbisulfophosphorsaures Silberoxyd. — Darstellung wie beim Quecksilbersalz. Aeusserst dünne, lange, seideglänzende, weisse Nadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die des Quecksilbersalzes, dem es an Beständigkeit beim Erwärmen oder in Lösungen nachsteht.

			CARIUS, Mittel
8 C	48	16,37	16,10
10 H	10	3,42	3,75
P	31	10,58	—
4 S	64	21,83	21,75
4 O	32	10,93	—
Ag	108	36,87	36,62
AgO, 2 C^4H^5O, PS^4O	293	100,00	

Die Säure und ihre löslichen Salze geben mit den Salzen des *Nickel-*, *Kobalt-* und *Eisenoxyduls*, sowie des *Zinkoxyds* hellgefärbte, flockige Niederschläge, die sehr wenig in Wasser, leichter in Weingeist löslich sind. CARIUS.

* Zweifach-Schwefelphosphorvinester. $3\,C^4H^5O, PS^4O = 3\,C^4H^5S, PSO^4$. (IV. 758.)

Carius (1859). *Ann. Pharm.* 112, 197. — *Beitr. z. Theor. mehrbas. Säuren* 1861, 16; *Ann. Pharm.* 119, 289.

Disulfophosphorsaures Aethyl = $\left.\begin{matrix} PS^2 \\ (C^4H^5)^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^4 \\ S^2 \end{matrix}$, Carius.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von Fünffach-Schwefelphospor auf Weingeist. $5\,C^4H^6O^2 + 2\,PS^5 = 3\,C^4H^5O, PS^4O + HO, 2\,C^4H^5O, PS^4O$. — 2. Bei Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Vinäther. $6\,C^4H^5O + 2\,PS^5 = 3\,C^4H^5O, PS^4O + 3\,C^4H^5S, PS^3O^2$. — 3. Bei Behandlung von biäthylbisulfophosphorsaurem Silberoxyd mit Jodvinafer. $AgO, 2\,C^4H^5O, PS^4O + C^4H^5J = AgJ + 3\,C^4H^5O, PS^4O$.

Darstellung. Das auf Wasserzusatz aus der durch Behandlung von 1 At. Fünffach-Schwefelphosphor mit 5 At. wasserfreien Weingeists erhaltenen Lösung von Zweifach-Schwefelphosphorvinester in wenig Weingeist und Biäthylbisulfophosphorsäure (vergl. diese) sich ausscheidende Oel wird mit Wasser gewaschen, bis dieses nur schwach Lackmus röthet und dann aus dem Kochsalzbade mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Spec. Gew. 1,1178 bei 6°, 1,1121 bei 12°, 1,1002 bei 24°, 1,0880 bei 36°, 1,0747 bei 48°, 1,0606 bei 60° (Wasser von 4° als Einheit). Riecht gewürzhaft, schwach knoblauchartig.

			Carius, Mittel
12 C	72	33,63	33,46
15 H	15	7,01	7,16
P	31	14,49	14,15
4 S	64	29,91	30,04
4 O	32	14,96	—
$3\,C^4H^5O, PS^4O$	214	100,00	

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* tritt bei 150—160° unter explosionsartigem Kochen völlige Zersetzung ein; es werden Aethyläther, Schwefelvinafer und Zweifach-Schwefeläthyl verflüchtigt, und es bleibt eine zähe, stinkende, viel Phosphorsäure enthaltende Masse. —2. Beim Kochen mit *Wasser* oder mit wässrigem oder weingeistigem *Kali* entsteht Biäthylbisulfophosphorsäure. — 3. Beim Erhitzen mit *Weingeist* oder anderen Alkoholen im zugeschmolzenen Rohr auf 130—150° wird Biäthylsulfophosphorsäure gebildet. Z. B. $3\,C^4H^5O, PS^4O + C^4H^6O^2 = HO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3 + 2\,C^4H^5S$. *Aethyloxyd-Kali* wirkt theils wie Weingeist, theils nach „2". — 4. Beim Erhitzen mit *weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium* tritt biäthylbisulfophosphorsaures Kali neben Schwefelvinafer auf. $3\,C^4H^5O, PS^4O + KS, C^4H^5S = KO, 2\,C^4H^5O, PS^4O + 2\,C^4H^5S$. — 5. Mischt man unter guter Abkühlung mit *Vitriolöl* und verdünnt, sobald deutlich schweflige Säure entwickelt wird, mit Wasser, so scheidet sich ein rasch erstarrendes, aus Drittehalb-Schwefelpyrophosphorvinester, gemengt mit etwas Schwefel und wahrscheinlich Schwefelpyrophosphorvinester, bestehendes Oel aus,

während Phosphorsäure, Weinschwefelsäure, Biäthylsulfo- und Biäthylbisulfophosphorsäure in Lösung bleiben. — 6. Syrupdicke *Phosphorsäure* sowie *Chlorcalcium* mit sehr wenig Wasser zersetzen unter Bildung von Drittehalb-Schwefelpyrophosphorvinester und reichlicher Entwicklung von Hydrothion. — 7. Bei Einwirkung von *Fünffach-Chlorphosphor* wird zuerst Biäthyloxybisulfophosphorchlorid (s. dieses) neben Chlorvinafer und Phosphoroxychlorid gebildet. Bei weiterem Eintragen des Chlorphosphors entsteht ein zweites, dünnflüssiges Chlorid von scharfem Geruch, welches 30,1 Proc. S und 41,2 Proc. Cl hält und durch Wasser rasch unter Bildung von Salzsäure und einer Säure, welche wahrscheinlich $2HO, C^4H^5O, PS^4O$ ist, zersetzt wird. Die Endproducte der zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützten Einwirkung sind Chlorschwefelphosphor und Chlorvinafer. — 8. Versetzt man unter gelindem Erwärmen 2 At. unter Schwefelkohlenstoff befindlichen *Dreifach-Jodphosphors* mit 3 At. Zweifach-Schwefelphosphorvinester, wäscht rasch mit kaltem Wasser und destillirt, zuletzt im Luftstrome, den gebildeten Jodvinafer ab, so bleibt eine farblose, stechend riechende, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, wahrscheinlich $2C^4H^5O, PS^4J$. — 9. Beim Kochen mit *Salpetersäure* entstehen Phosphorsäure, weinschweflige Säure und wenig Schwefelsäure.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünntem *Weingeist*, sowie in conc. Lösungen der *Biäthylbisulfophosphorsäure.*

Zweifach-Schwefelphosphorvinester bildet mit den *Jod-* und *Chlorsalzen* von *Blei*, *Quecksilber* und *Silber* krystallisirbare Verbindungen, die entweder direct oder besser durch Erwärmen der Biäthylbisulphophosphorsäure-Salze dieser Metalle mit Jodvinafer (resp. Chlorvinafer) im zugeschmolzenen Rohr erhalten werden.

Jodquecksilber-Zweifachschwefelphosphorvinester. $HgJ, 3C^4H^5O, PS^4O$. — Lange, vierseitige Blättchen, oder (bei sehr langsamer Bildung) bernsteingelbe, zwei- und eingliedrige Krystalle. Schmelzen unter 100°, anfänglich unzersetzt. Die weingeistige Lösung zerfällt bei längerem Kohen in ihre Bestandtheile. Hält 28,67 Proc. J (Rechn. 28,80 J). Carius.

* Drittehalb-Schwefelphosphorvinester. $2C^4H^5O, PS^5 = 2C^4H^5S, PS^3O^2$. (IV. 758.)

Carius (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren* 1861, 68; *Ann. Pharm.* 119, 289.

Pentasulfopyrophosphorsaures Aethyl = $\left.\begin{matrix}(PS^2)^2 \\ (C^4H^5)^4\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O^4 \\ S^6\end{matrix}$, Carius.

Bildung und Darstellung. 1. Man vermischt unter häufigem Schütteln Zweifach-Schwefelphosphorvinester mit dem gleichen Maass reinen Schwefelsäurehydrats, giesst nach einigen Stunden in kaltes Wasser und wäscht das sich abscheidende Oel mit Wasser. Dieses erstarrt nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse, die man

mit einem Gemisch von 3 Maass Weingeist und 1 Maass Wasser wäscht und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Weingeist reinigt. — Entsteht auch bei Behandlung von Zweifach-Schwefelphosphorvinester mit syrupdicker Phosphorsäure oder mit Chlorcalcium und wenig Wasser. — 2. Das durch Behandlung von Zweifach-Schwefelphosphorvinester mit Fünffach-Chlorphosphor zu erhaltende Biäthyloxybisulfophosphorchlorid (vergl. dieses) setzt, nachdem es durch Waschen mit kaltem Wasser von Phosphoroxychlorid befreit ist, in schlecht verschlossenen Gefässen an der Luft allmälig grosse Krystalle des Esters ab, die man durch Pressen zwischen Papier und wiederholtes Krystallisiren aus Weingeist reinigt.

Eigenschaften. Farblose, fettglänzende, oft sehr grosse, zwei- und eingliedrige Tafeln. Spec. Gew. 1,3310 bei 8°,5, 1,3175 bei 25°. Schmilzt bei 71°,2 und erstarrt 1—2° tiefer zu einer weissen, krystallinischen Masse. Riecht bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in der Wärme schwach gewürzhaft, knoblauchartig.

			CARIUS, Mittel
8 C	48	25,95	25,89
10 H	10	5,40	5,46
P	31	16,76	16,82
5 S	80	43,24	43,14
2 O	16	8,65	—
$2 C^4H^5S, PS^3O^2$	158	100,00	

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* unter Entwicklung von Schwefelvinafer. — 2. *Wasser*, *Alkalien*, *Schwefelalkalien*, die letzteren besonders in weingeistiger Lösung, geben damit unter Hydrothion-Entwicklung Biäthylbisulfophosphorsäure. $2 C^4H^5O, PS^5 + 2 HO = HO, 2 C^4H^5O, PS^4O + HS$. — 3. Behandelt man mit *Vitriolöl* in gelinder Wärme, so entstehen unter Entwicklung von schwefliger Säure Weinschwefelsäure und ein Oel von wechselnder Zusammensetzung. — 4. Bei Einwirkung von *Fünffach-Chlorphosphor* werden Chlorvinafer, Phosphoroxychlorid, wahrscheinlich Chlorschwefelphosphor und ein chlorhaltiger Körper gebildet, der beim Stehen wieder Krystalle dieses Esters ausscheidet. — 5. Versetzt man die concentrirte weingeistige Lösung des Esters mit *salpetersaurem Silberoxyd* oder *essigsaurem Bleioxyd* so wird unter Abscheidung von Schwefelmetall biäthylbisulfophosphorsaures Salz gebildet. Bei Anwendung verdünnter Lösungen dagegen krystallisiren zugleich flache Nadeln oder kurze Säulen eines Silbersalzes, oder zwei- und eingliedrige Prismen eines Bleisalzes, die nicht rein erhalten werden können, aber wahrscheinlich der *Triäthylquinquisulfopyrophosphorsäue*, $HS, 3 C^4H^5S, 2 PS^3O^2$, angehören. CARIUS.

* Biäthyltrisulfophosphorsäure. $HO, C^4H^5O, C^4H^5S, PS^5 = HS, 2 C^4H^5S, PS^3O^2$. (IV. 758.)

CARIUS (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren*, 1861, 50; *Ann. Pharm.* 119, 294.

Diäthyltrisulfophosphorsäure, $\left.\begin{matrix}PS^2 \\ H(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2 \\ S^4.\end{matrix}$

Darstellung. Man erwärmt Dreifach-Schwefelphosphorvinester sehr gelinde mit weingeistigem Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, bis Wasser nicht mehr fällt, versetzt darauf mit Einfach-Chlorquecksilber, presst den entstandenen Niederschlag ab und zieht ihn mit 60° warmem absolutem Weingeist oder Benzol aus. Das beim Erkalten der filtrirten Lösung herauskrystallisirende Quecksilbersalz wird unter Weingeist mittelst Hydrothion zersetzt, dessen Ueberschuss man durch Aussetzen des Filtrats an die Luft entfernt.

Eigenschaften. Wegen der leichten Zersetzbarkeit noch nicht im reinen Zustande dargestellt.

Verbindungen. Die *wässrige* Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in Biäthylbisulfophosphorsäure und Hydrothion. $HS, 2\,C^4H^5S, PS^3O^2 + 2\,HO = HO, 2\,C^4H^5O, PS^4O + 2\,HS$. — Die *Salze* der Alkalien sind sehr löslich in Wasser, die der schweren Metalle sind darin unlösliche, käsige Niederschläge, welche aus Weingeist oder Benzol krystallisirt erhalten werden können, aber beim Kochen ihrer weingeistigen Lösungen in biäthylbisulfophosphorsaures Salz und Mercaptan zerlegt werden. — *Anderthalb-Chloreisen* gibt mit der Säure oder ihrer löslichen Salzen einen schwarzen, körnigen, nicht sehr beständigen Niederschlag.

Biäthyltrisulfophosphorsaures Quecksilberoxyd. — Darstellung s. oben. Farblose, gerade, zwei- und eingliedrige Prismen, meistens gestreift, vierseitig und mit schiefen Endflächen versehen. Werden beim Aufbewahren grau und schmelzen nicht unzersetzt. CARIUS.

			CARIUS
8 C	48	15,94	16,00
10 H	10	3,32	3,50
P	31	10,30	10,44
6 S	96	33,88	31,69
2 O	16	5,55	—
Hg	100	33,21	33,61
$HgS, 2\,C^4H^5S, PS^3O^2$	301	100,00	

* Dreifach-Schwefelphosphorvinester. $2\,C^4H^5O, C^4H^5S, PS^5 = 3\,C^4H^5S, PS^3O^2$. (IV. 758.)

CARIUS (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren*, 1861, 25; *Ann. Pharm.* 119, 289.

Trisulfophosphorsaures Aethyl = $\left.\begin{matrix}PS^2 \\ (C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2 \\ S^4.\end{matrix}$

Bildung und Darstellung. 1. Gemengt mit Zweifach-Schwefelphosphorvinester beim Erwärmen von Fünffach-Schwefelphosphor mit Vinäther im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130°. $6\,C^4H^5O + 2\,PS^5 = 3\,C^4H^5O, PS^4O + 3\,C^4H^5S, PS^3O^2$. — 2. Durch Behandlung von Mercaptan mit Phosphoroxychlorid. $3\,C^4H^6S^2 + PO^2Cl^3 = 3\,C^4H^5S, PS^3O^2 + 3\,HCl$. Dabei entstehen gleichzeitig Biäthyltrisulfophosphorsäure und andere Säuren, die

durch Waschen mit Wasser zu entfernen sind. — 3. Am besten behandelt man Mercaptan mit wasserfreier Phosphorsäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage hindurch zuerst bei 50°, später bei 100°. Die von der Phosphorsäure und gebildeten Biäthylbisulfophosphorsäure abgegossene ätherartige Schicht wird mit Wasser gewaschen und dann im Luftstrome bei 50° von Wasser, Mercaptan und Schwefelvinafer befreit. $5 C^4H^6S^2 + 2 PO^5 = 3 C^4H^5S, PS^3O^2 + HO, 2 C^4H^5O, PS^4O$.

Eigenschaften. Farbloses Oel von 1,1628 spec. Gew. bei 12°,5 und gewürzhaftem, stark knoblauchartigem Geruch.

			Carius
12 C	72	31,30	31,01
15 H	15	6,52	6,68
P	31	13,47	13,62
6 S	96	41,72	41,58
2 O	16	6,99	—
$3 C^4H^5S, PS^3O^2$	230	100,00	

Zersetzungen. Verhält sich beim *Erhitzen* wie Zweifach-Schwefelphosphorvinester. — *Wasser* und *Alkalien* zerlegen rasch unter Bildung von Biäthylbi- und Biäthyltrisulfophosphorsäure und anderen Säuren. — Bei Behandlung mit *weingeistigen Schwefelalkalien* entsteht fast reines biäthyltrisulfophosphorsaures Salz. Carius.

* Biäthylquadrisulfophosphorsäure. $HS, 2 C^4H^5S, PS^5$. (IV. 758.)

Carius (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren*, 1861, 53; *Ann. Pharm.* 119, 289.

Diäthyltetrasulfophosphorsäure, $\left.\begin{matrix} PS^2 \\ (C^4H^5)^2H \end{matrix}\right\} S^6$, Carius.

Darstellung. Man übergiesst 2 At. gepulverten Fünffach-Schwefelphosphor in einem mit aufwärts gerichteten Kühlrohr verbundenen langhalsigen Kolben mit 5 At. völlig reinem Mercaptan und erwärmt, sobald die heftige Hydrothion-Entwicklung nachgelassen hat, bis zur vollständigen Lösung. Diese enthält neben der Säure Vierfach-Schwefelphosphorvinester. Erstere krystallisirt bei starker Abkühlung heraus und wird mit erkältetem Vinäther gewaschen, nöthigenfalls aus warmem Vinäther umkrystallisirt.

Eigenschaften. Kleine, hellgelbe, vierseitige Prismen.

			Carius, Mittel
8 C	48	22,02	21,85
11 H	11	5,04	5,09
P	31	14,23	14,08
8 S	128	58,71	58,54
$HS, 2 C^4H^5S, PS^5$	218	100,00	

Zersetzungen. Schmilzt beim *Erwärmen* unter Zersetzung. Zerfliesst an der *Luft* sehr rasch zu einem sauren Syrup, der ein Gemenge verschiedener Biäthylsulfophosphorsäuren und anderer Säuren ist. Die wässrige und selbst die weingeistige Lösung erleiden rasch ähnliche Zersetzungen, während die vinätherische Lösung beständig ist.

Verbindungen. Die *Salze* zersetzen sich mit Wasser, und ihre weingeistigen Lösungen scheiden beim Kochen unter Entwicklung von Mercaptan Schwefelmetall ab.

Biäthylquadrisulfophosphorsaures Zink. — Man fällt die vinätherische Lösung der Säure mit wässrig-weingeistigem Chlorzink, löst den käsigen, weissen Niederschlag nach dem Abpressen in Vinäther und verdunstet. — Glasglänzende, durchsichtige, spröde, völlig amorphe Masse.

Biäthylquadrisulfophosphorsaures Quecksilber. $HgS, 2\,C^4H^5S, PS^5$. — Man versetzt die vinätherische Lösung der Säure mit vinätherischem Einfach-Chlorquecksilber bis zur beginnenden Trübung und sammelt die nach längerem Stehen sich ausscheidenden Krystalle, oder man erwärmt ein Gemenge von 1 At. zerriebenem Fünffach-Schwefelphosphor und 5 At. Mercaptum-Quecksilber längere Zeit mit Vinäther. Der entstehende mit farblosen Krystallen gemengte, braungelbe Niederschlag wird mit mehr Aether erwärmt, worauf das Salz beim Erkalten aus dem Filtrat anschiesst. — Farblose, glänzende, kurze und dicke, vierseitige Prismen. — Schmelzen nicht unzersetzt. Halten im Mittel 9,43 Proc. P, 40,28 S und 31,78 Hg (Rechn. 9,79 P, 40,36 S und 31,54 Hg).

Biäthylquadrisulfophosphorsaures Silber. $AgS, 2\,C^4H^5S, PS^5$. — Wird wie die vorhergehenden Salze erhalten. Farblose, feine, biegsame Nadeln. Halten 14,88 Proc. C und 3,30 H (Rechn. 14,76 C und 3,07 H).

Bleisalze und *Quecksilberoxydulsalze* geben mit der Säure sogleich schwarzes Schwefelmetall; *Einfach-Chlorkupfer* fällt biäthylbisulfophosphorsaures Kupferoxyd. Carius.

* Vierfach-Schwefelphosphorvinester. $3\,C^4H^5S, PS^5$. (IV. 758.)

Carius (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren,* 1861, 27; *Ann. Pharm.* 119, 289.

Tetrasulfophosphorsaures Aethyl, $\left.\begin{matrix}PS^2\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}S^6$, Carius.

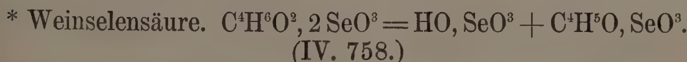
Bildung und Darstellung. 1. Nachdem aus dem öligen Product der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mercaptan durch Abkühlung der grösste Theil der Biäthylquadrisulfophosphorsäure (s. diese) herauskrystallisirt ist, wird der Rest derselben durch Waschen mit wenig eiskaltem Wasser entfernt und darauf der zurückbleibende Ester durch einen Luftstrom bei 40° von Wasser und Mercaptan befreit. — 2. Erhitzt man 2 At. Fünffach-Schwefelphosphor mit 3 At. reinem Schwefelvinafer bei 140° im zugeschmolzenen Rohr, so entsteht unter Entwicklung von etwas Gas (Vinegas?) vorzugsweise Vierfach-Schwefelphosphorvinester neben einer kleinen Menge gelber, krystallinischer Biäthylquadrisulfophosphorsäure. — 3. Man erwärmt Mercaptan mit Chlorschwefelphosphor im Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung, wäscht das rückständige Product und reinigt im Luftstrom bei 40°.

Eigenschaften. Bräunliches Oel. Spec. Gew. 1,2054 bei 8°,5, 1,2027 bei 11°,7, 1,1876 bei 28°,5 und 1,1787 bei 37°,7. Riecht sehr durchdringend, dem Zweifach-Schwefeläthyl ähnlich.

			CARIUS, Mittel
12 C	72	29,27	29,57
15 H	15	6,10	6,32
P	31	12,60	12,49
6 S	96	52,03	52,01
$3\,C^4H^5S, PS^5$	214	100,00	

Zersetzungen. Destillirt in kleinen Mengen bei 200° unzersetzt als farblose Flüssigkeit über, aber das Destillat färbt sich rasch röthlich und setzt dann in geringer Menge eine rothe Substanz ab. — *Wasser* zerlegt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Hydrothion, Mercaptan und geschwefelten Aethylphosphorsäuren. — *Alkalien* und *Schwefelalkalien* verhalten sich ähnlich. — Erhitzt man mit *Weingeist* im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, so werden Schwefelvinafer und Biäthyltrisulfophosphorsäure gebildet. $3\,C^4H^5S,PS^5 + C^4H^6O^2 = 2\,C^4H^5S + HS, 2\,C^4H^5S, PS^3O^2$. — *Vitriolöl* entwickelt damit sogleich schweflige Säure, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich Schwefel und ein dickes, schweres Oel ab. — Unterwirft man gleiche Atome von dem Ester und *Fünffach-Chlorphosphor* der Destillation, so geht zuerst Chlorvinafer, dann Chlorschwefelphosphor, endlich über 120° eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit über. Sie hält 15,5 Proc. Cl (Rechn. für $2\,C^4H^5S, PS^4Cl$ = 16,1 Proc. Cl).

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, mischbar mit *Weingeist*, *Vinäther* und *Benzol*. — Verbindet sich mit den *Chlor-* und *Jodsalzen* von *Blei*, *Quecksilber* und *Silber*. CARIUS.



* Weinselensäure. $C^4H^6O^2, 2\,SeO^3 = HO, SeO^3 + C^4H^5O, SeO^3$. (IV. 758.)

FABIAN (1860). *Ann. Pharm.* Suppl. 1, 241; *Chim. pure* 4, 140.

Aetherselensäure, FABIAN.

Aethylselensäure = $\left.\begin{matrix} Se^2O^4 \\ C^4H^5, H \end{matrix}\right\} O^4$ der Typentheorie.

Versetzt man eine längere Zeit bis 100° erhitzte Mischung gleicher Theile Weingeist und Selensäurehydrat mit dem gleichen Volum Wasser, sättigt darauf mit kohlensaurem Bleioxyd, verdunstet das Filtrat im Vacuum bis auf die Hälfte, und fällt den grösseren Theil des Bleioxyds mittelst Selensäure, den Rest durch Hydrothion, so erhält man eine wasserhelle, stark saure Flüssigkeit, die ohne bedeutende Zersetzung selbst nicht im Vacuum concentrirt werden kann. Eine von Selensäure fast freie wässrige Weinselensäure, welche 63 Proc. von letzterer enthielt, hatte das spec. Gew. 1,162. Eine andere im Vacuum bis zur Oelconsistenz verdunstete Säure bestand vorherrschend aus Selensäure.

Die weinselensauren *Salze* zersetzen sich äusserst leicht, besonders die krystallwasserhaltigen. Die letzteren zerfallen selbst in verschlossenen Gefässen, alle aber an feuchter Luft oder beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen in selensaures Salz, freie Selensäure und Weingeist. — Beim Erhitzen tritt erst Weingeist auf, in höherer Temperatur dann gasförmige selenige Säure, bei den nicht wasserhaltenden Salzen zugleich mit anderweitigen, widrig riechenden

selenhaltigen Destillationsproducten, während selensaures Salz als Rückstand bleibt. — Beim Destilliren mit Vitriolöl wird Vinäther gebildet und bei der Destillation mit Hydrothion-Schwefelkalium vorherrschend Mercaptan.

Weinselensaures Kali. — Man zersetzt das Baryt- oder Bleisalz mit kohlensaurem Kali, verdampft das schwach alkalische Filtrat möglichst rasch im Vacuum, nimmt zur Entfernung von etwas selensaurem Salz in sehr wenig mit dem halben Volum Wasser verdünntem Weingeist auf und verdunstet nach Zusatz von einigen Tropfen Kalilauge unter der Glocke der Luftpumpe. — Kleine, fettig anzufühlende Schuppen, von süsslich-salzigem Geschmack. Unlöslich in wasserfreiem Weingeist.

			Fabian
4 C	24	11,34	11,58
5 H	5	2,36	2,47
O	8	3,78	—
2 SeO^3	128	60,26	59,36
KO	47,2	22,26	21,47
KO, C^4H^5O, 2 SeO^3	212,2	100,00	

Weinselensaurer Baryt. — Sehr unbeständig. Sobald das Salz als warzenförmig krystallinische Masse sich auszuscheiden anfängt, tritt schon bedeutende Zersetzung ein.

Weinselensaurer Strontian. — Krystallisirt aus der wässrigen, durch hineingelegte Stückchen von kohlensaurem Strontian neutral erhaltenen Lösung in Tafeln, die an der Luft bald feucht werden und Zersetzung erleiden. Löst sich leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, schwerer in wasserfreiem Weingeist.

			Fabian
4 C	24	11,10	10,94
5 H	5	2,31	2,36
O	8	3,7	—
2 SeO^3	128	58,97	58,23
SrO	52	23,92	23,58
SrO, C^4H^5O, 2 SeO	217	100,00	

Weinschwefel-weinselensaurer Strontian. — Aus einer Mischung gleich concentrirter Lösungen beider Salze krystallisiren beim Verdunsten im Vacuum grosse Tafeln, die an der Luft bald unter Zersetzung zerfliessen.

			Fabian
32 C	192	12,83	12,42
40 H	40	2,68	2,80
8 O	64	4,28	—
10 SO^3	400	26,74	26,50
6 SeO^3	384	25,66	24,93
8 SrO	416	27,81	27,05
5 (SrO, C^4H^5O, 2 SO^3) + 3 (SrO, C^4H^5O, 2 SeO^3)	1496	100,00	

Weinselensaures Bleioxyd. — Kleine Schuppen. Konnte nicht analysirt werden.

Weinschwefel-weinselensaures Bleioxyd. — Krystallisirt aus der gemischten Lösung beider Salze im Vacuum in Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

			FABIAN
20 C	120	9,03	8,65
35 H	35	2,64	2,81
15 O	120	9,03	—
6 SO^3	240	18,10	17,10
4 SeO^3	256	19,20	19,64
5 PbO	559	42,00	41,48
2 ($PbO, C^4H^5O, 2\,SO^3 + 2$ Aq.) + 2 ($PbO, C^4H^5O, 2\,SeO^3 + 2$ Aq.)	1330	100,00	

Weinselensaures Kupferoxyd. $CuO, C^4H^5O, 2\,SeO^3 + 4$ Aq. — Kleine, fettig anzufühlende Blättchen. Halten 18,06 Proc. CuO und 47,34 SeO^3 (Rechn. 19.87 CuO und 50,95 SeO^3).

Weinselensaures Silberoxyd. — Rundliche krystallinische Körner oder glänzende Schuppen. Zerfliesst sehr rasch. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. FABIAN.

* Zweifach-Selenphosphorvinester. $3\,C^4H^5O, PSe^4O$. (IV. 758.)

CARIUS und BOGEN (1862). *Ann. Pharm.* 124, 57; *Chem. Centr.* 1863, 64; *Chim. pure* 5, 135.

Diselenophosphorsaures Aethyl, $\left.\begin{matrix}PSe^2\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\Se^2\end{matrix}$, CARIUS.

Bildung und Darstellung. Man behandelt gepulverten Fünffach-Selenphosphor (wird erhalten, indem man rothen Phosphor und Selen sorgfältig getrocknet in dem der Formel PSe^5 entsprechenden Verhältniss in einem Kölbchen im Kohlensäurestrom bis zum beginnenden Schmelzen erwärmt und die erkaltete glasige Masse rasch pulvert) in gelinder Wärme mit wasserfreiem Weingeist, filtrirt nach beendigter Gasentwicklung von etwas ausgeschiedenem rothem Selen ab, versetzt das Filtrat mit Wasser, befreit den ausgeschiedenen Ester rasch mittelst Fliesspapier vom anhängenden Wasser und trocknet ihn im Vacuum. $5\,C^4H^6O^2 + 2\,PSe^5$ $3\,C^4H^5O, PSe^4O + HO, 2\,C^4H^5O, PSe^4O + 2\,HSe + 2\,HO$. Die gleichzeitig gebildete und in der wässrigen Flüssigkeit enthaltene *Biäthylbiselenphosphorsäure* kann wegen ihrer grossen Zersetzbarkeit nicht rein dargestellt werden.

Eigenschaften. Blassröthliche, dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser und schwach nach Hydrothion riechend. Hält im Mittel 10,32 Proc. P und 50,64 Se (Rechn. 10,07 P und 51,30 Se).

Zersetzungen. Wird von *Wasser*, besonders in der Wärme, allmälig unter Abscheidung von etwas rothem Selen und Entwicklung von Hydroselen zu einer sauren Flüssigkeit gelöst, die mit Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen weisse, käsige, rasch schwärzlich werdende Fällungen gibt. CARIUS und BOGEN.

* Biäthylbioxysulfophosphorchlorid. $2\,C^4H^5O, PS^2O^2Cl = 2\,C^4H^5S, PO^4Cl$. (IV. 758.)

CARIUS (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren,* 1861, 58; *Ann. Pharm.* 119, 297.

$\left.\begin{matrix}PS^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\Cl\end{matrix}$ nach CARIUS.

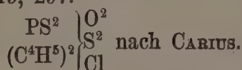
Bildung und Darstellung. Ist das erste Product der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Schwefelphosphorvinester. $3\,C^4H^5O, PS^2O^3 + PCl^5 = 2\,C^4H^5S, PO^4Cl + PO^2Cl^3$. Man versetzt 1 At. des Esters allmälig mit 1 At. Fünffach-Chlorphosphor unter Vermeidung aller Erwärmung und befreit das Product durch Erwärmen im Wasserbade und fortgesetztes Durchleiten trockner Luft von Chlorvinafer und Phosphoroxychlorid.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von eigenthümlich reizendem Geruch. Hält 16,98 Proc. S und 18,84 Cl (Rechn. 17,06 S und 18,25 Cl).

Zersetzungen. Zersetzt sich schon über 100° unter Verflüchtigung von Chlorvinafer. Dabei bleibt wahrscheinlich *Schwefelmetaphosphorvinester* (C^4H^5O, PS^2O^3) rückständig. — *Wasser* und *Alkalien* zersetzen, letztere am besten in weingeistiger Lösung unter Bildung von Biäthylsulfophosphorsäure. $2\,C^4H^5S, PO^4Cl + 2\,HO = HO, 2\,C^4H^5O, PS^2O^3 + HCl$. Carius.

* Biäthyloxybisulfophosphorchlorid. $2C^4H^5O, PS^4Cl = 2\,C^4H^5S, PS^2O^2Cl$. (IV. 758.)

Carius (1861). *Beitr. z. Theor. d. mehrbas. Säuren,* 1861, 60; *Ann. Pharm.* 119, 297.



$\left.\begin{matrix}PS^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\\Cl\end{matrix}$ nach Carius.

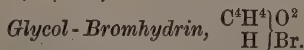
Bildung und Darstellung. Bildet sich bei der ersten Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Zweifach-Schwefelphosphorvinester oder auf ein Salz der Biäthylbisulfophosphorsäure. $3\,C^4H^5O, PS^4O + PCl^5 = 2\,C^4H^5O, PS^4Cl + C^4H^5Cl + PO^2Cl^3$. Man versetzt 1 At. des Zweifach-Schwefelphosphorvinesters allmälig mit 1 At. Fünffach-Chlorphosphor unter Vermeidung aller Erwärmung und Feuchtigkeit und befreit das Produet im Wasserbade mittelst durchgeleiteter trockner Luft von Chlorvinafer und Phosphoroxychlorid.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und von stechendem Geruch. Hält 14,91 Proc. P, 31,21 S und 17,26 Cl (Rechn. 15,16 P, 31,21 S und 17,36 Cl).

Zersetzungen. Raucht schwach an der *Luft.* Zersetzt sich beim *Erhitzen* unter Ausgabe von Chlorvinafer. — *Wasser* zerlegt sehr langsam, *Alkalien,* besonders in weingeistiger Lösung, ziemlich leicht in Chlormetall und biäthylbisulfophosphorsaures Salz. Carius.

* Hydrobrom-Aethylenoxyd. $C^4H^4O^2, HBr$. (IV. 758.)

Lourenço (1863). *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 284.



Glycol-Bromhydrin, $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Br.\end{matrix}$

Bildung und Darstellung. Durch Erhitzen von Glycol mit Zweifach-Bromvine. Erhitzt man das Gemenge beider etwa 4 Tage auf 160° und destillirt darauf, so geht zunächst bei 95° ein bromfreier Körper (Biäthylenoxyd) über, dann bei 129° unzersetztes Zweifach-Bromvine, hierauf bei 155° *Hydrobrom-Aethylenoxyd*, endlich bei 200—210° *Hydrobrom-Biäthylenoxyd* und bei 245—255° *Hydrobrom-Triäthylenoxyd.*

Eigenschaften. Farblose, bewegliche Flüssigkeit; schwerer als Wasser und bei 155° siedend.

			Lourenço, Mittel
4 C	24	19,20	19,26
5 H	5	4,00	4,08
2 O	16	12,80	—
Br	80	64,00	63,31
$C^4H^4O^2, HBr$	125	100,00	

Zersetzungen. *Kali*lösung zersetzt unter Bildung von Aethylenoxyd.

Verbindungen. Ziemlich löslich in *Wasser*, von dem es durch Zusatz von kohlensaurem Kali wieder geschieden wird. Gut löslich in *Weingeist* und *Vinäther*. Lourenço.

* Hydrochlor-Aethylenoxyd. C^4H^4, O^2, HCl. (IV. 758.)

Wurtz (1859). *Compt. rend.* 48, 101; *Ann. Pharm.* 110, 125; *Chem. Centr.* 1859, 316. — *Compt. rend.* 50, 1195; *Ann. Pharm.* 116, 249.

Lourenço. *Compt. rend.* 52, 1043; *Ann. Pharm.* 120, 89.

Carius. *Ann. Pharm.* 124, 257 und 265. — *Ann. Pharm.* 126, 197.

Einfach-salzsaurer Glycoläther. Aethylenchlorhydrat = $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Cl.\end{matrix}$

Bildung und Darstellung. 1. Beim Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem Glycol im zugeschmolzenen Rohr, oder beim Stehen (rascher beim Erhitzen) eines Gemenges von Aethylenoxyd und concentrirter Salzsäure, Wurtz. — 2. Beim Erwärmen von Glycol mit überschüssigem Halb-Chlorschwefel. $C^4H^6O^4 + 2S^2Cl = C^4H^4O^2, HCl + HCl + SO^2 + 3S$. Man versetzt mit Vinäther, giesst vom ausgeschiedenen Schwefel ab und destillirt nach vorherigem Verdunsten des Vinäthers. Carius. — 3. Beim Schütteln von wässriger unterchloriger Säure mit Vinegas. Die Absorption des letzteren ist nach einigen Stunden beendet. Das gebildete Hydrochlor-Aethylenoxyd wird der Lösung durch Schütteln mit Vinäther entzogen. Carius.

Eigenschaften. Farblose, bei 128° siedende Flüssigkeit. Wurtz. Dampfdichte 2,797. Schmeckt süss. Carius.

			Wurtz	Carius	Maass	Dichte
4 C	24	29,82	29,66	30,00	4	1,6640
5 H	5	6,21	6,56	6,19	5	0,3465
Cl	35,5	44,09	—	44,07	1	2,4543
2 O	16	19,88	—	—	1	1,1093
$C^4H^4O^2, HCl$	80,5	100,00			2	5,5741
					1	2,7870

Zersetzungen. Brennt angezündet mit grün gesäumter Flamme. Carius. — *Kali* zersetzt unter Bildung von Aethylenoxyd. Wurtz. — Bei Behandlung mit dem gleichen Volum *Wasser* und überschüssigem *Natriumamalgam* entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Weingeist, in der Wärme Aethylenoxyd. Lourenço.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser.* WURTZ. Mischt sich mit Wasser, wird aber aus der Lösung durch Salze leicht wieder abgeschieden. CARIUS.

* Schwefligsaurer Chlorvinafer. $C^4H^5Cl, 2\,SO^2 = C^4H^4, HCl, 2\,SO^2$. (IV. 758.)

GERHARDT und CHANCEL (1852). *Compt. rend.* 35, 690; *Chem. Centr.* 1852, 904.
CARIUS. *Ann. Pharm.* 111, 100; *Chem. Centr.* 1859, 661; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 347. — *Ann. Pharm.* 114, 144; *Chem. Centr.* 1860, 582; *Chim. pure* 2, 256.

Chlorure éthylsulfureux, GERHARDT und CHANCEL. *Chlorür der äthylschwefligen Säure. Aethylthionchlorür* = $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Cl\end{matrix}$, CARIUS. *Aethylsulfonchlorid.* KOLBE.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf äthylschwefligsaure Salze. GERHARDT und CHANCEL. Es ist nöthig, das Phosphoroxychlorid in grossem Ueberschuss anzuwenden. CARIUS. — 2. Durch Behandlung der rohen äthylschwefligen Säure mit Fünffach-Chlorphosphor. Man verfährt wie bei der Darstellung des schwefligsauren Chlorformafer (siehe diesen). CARIUS.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,357 bei 22°,5. Kocht bei 171°, GERHARDT und CHANCEL, bei 176°, CARIUS. Raucht schwach an der Luft.

Zersetzungen. Zerfällt im geschlossenen Rohr beim Aufbewahren in Chlorvinafer und schweflige Säure. — *Wasser* zersetzt zu Salzsäure und weinschwefliger Säure. Behandelt man mit *Methyloxyd-Natron*, so wird Schwefligformevinester gebildet. $C^4H^5Cl, 2\,SO^2 + C^2H^3O, NaO = C^2H^3O, C^4H^5O, 2\,SO^2 + NaCl$. — *Fünffach-Chlorphosphor* zersetzt zu Chlorvinafer, chlorschwefliger Säure und Phosphoroxychlorid. $C^4H^5Cl, 2\,SO^2 + PCl^4 = C^4H^5Cl + 2\,SOCl + PO^2Cl^3$. CARIUS. — Bei Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure wird Mercaptan gebildet. $C^4H^5Cl, 2\,SO^2 + 6\,H = C^4H^6S^2 + HCl + 4\,HO$. VOGT (*Ann. Pharm.* 119, 152).

Verbindungen. Löst sich leicht in *Weingeist.* GERHARDT und CHANCEL.

* Chloräthylschweflige Säure. $C^4ClH^5S^2O^6 = C^4H^4O^2, HCl, 2\,SO^2$. (IV. 758.)

R. WILLIAMSON (1857). *Chem. Soc. Qu. J.* 10, 97; *J. pr. Chem.* 73, 73.
KOLBE. *Ann. Pharm.* 72, 37; *Chem. Centr.* 1862, 629; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 359; *Chem. Soc. Qu. J.* 15, 94.

Chloräthylschwefelsäure, KOLBE.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlorvinafer. $C^4H^5Cl + 2\,SO^3 = C^4ClH^5O^2, 2\,SO^2$. WILLIAMSON. — 2. Bei Einwirkung von Wasser auf schwefligsauren Bichlorvinafer (s. unten). $C^4Cl^2H^4, 2\,SO^2 + 2\,HO = HCl + C^4ClH^5O^2, 2\,SO^2$. KOLBE.

Darstellung. 1. Man schmilzt ein mit wasserfreier Schwefelsäure gefülltes dünnes Glasgefäss in eine Chlorvinafer enthaltende Glasröhre ein, zerbricht ersteres durch Schütteln und destillirt, nachdem sich die Schwefelsäure gelöst hat, den Ueberschuss des Chlorvinafers bei 15° ab, wobei die chloräthylschweflige Säure zurückbleibt. WILLIAMSON. — 2. Man zerlegt chloräthylschwefligsaures Silberoxyd in wässriger Lösung durch Hydrothion und verdunstet das Filtrat, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure. KOLBE.

Eigenschaften. Sehr zerfliessliche, sehr leicht schmelzbare Krystallmasse. KOLBE. Farbloses, stechend riechendes Oel, in Wasser untersinkend und sich darin langsam zersetzend? WILLIAMSON. Hält 55,41 Proc. S^2O^6 und 44,59 C^4H^5Cl (Rechn. 55,36 S^2O^6 und 44,64 C^4H^5Cl). WILLIAMSON.

Zersetzungen. Beim Erhitzen mit concentrirtem wässrigem *Ammoniak* im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100° entsteht Taurin. $C^4ClH^5O^2, 2SO^2 + 2NH^3 = C^4NH^7S^2O^6 + NH^4Cl$. KOLBE. — Bei der *Elektrolyse* einer schwach alkalischen Lösung von chloräthylschwefligsaurem Kali oder auch bei Behandlung mit *Natriumamalgam* tritt Wasserstoff an die Stelle des Chlors. KOLBE.

Verbindungen. Die chloräthylschweflige Säure bildet mit Blei- und Silberoxyd, sowie mit anderen Basen krystallisirbare *Salze*, welche beim Kochen mit Kali in Chlormetall und wahrscheinlich isäthionsaures Salz zerlegt werden. KOLBE.

Chloräthylschwefligsaures Silberoxyd. — Man erhitzt schwefligsauren Bichlorvinafer mit Wasser im geschlossenen Rohr bei 100°, verdünnt nach beendeter Zersetzung mit nicht zu viel Wasser, behandelt in der Kälte mit etwas überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd und verdunstet das Filtrat an einem dunklen Orte im Vacuum über Schwefelsäure. Die erhaltene Krystallmasse wird aus wenig Wasser mit gleicher Vorsicht umkrystallisirt. — Grosse, klare, rhombische Prismen. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung wird Chlorsilber abgeschieden, wahrscheinlich unter Bildung von Isäthionsäure. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak entsteht Taurin. KOLBE.

			KOLBE
4 C	24	9,5	9,5
4 H	4	1,6	1,6
2 S	32	12,7	13,3
6 O	48	19,1	—
Cl	35,5	14,1	—
Ag	108	43,0	43,1
$C^4ClAgH^4O^2, 2SO^2$	251,5	100,0	

* Schwefligsaurer Bichlorvinafer. $C^4H^4Cl^2, 2SO^2$. (IV. 758.)

KOLBE (1862). *Ann. Pharm.* 72, 37; *Chem. Centr.* 1862, 629; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 359; *Chem. Soc. Qu. J.* 15, 94.

Chloräthylschwefelsäurechlorid, KOLBE. *Chlorür der chloräthylschwefligen Säure.*

Bildung und Darstellung. Man mengt 60 Th. fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes isäthionsaures Kali mit 150 Th. pulvrigem Fünffach-Chlorphosphor mit Hülfe eines knieförmig gebogenen Glasstabes in einer geräumigen tubulirten Retorte. Die Mischung geräth unter starker Salzsäureentwicklung allmälig von selbst in's Kochen, wobei Phosphoroxychlorid überdestillirt. Später wird gelinde erhitzt, um den Rest des letzteren auszutreiben und dann bei ver-

stärktem Feuer der schwefligsaure Bichlorvinafer überdestillirt, den man durch nachträgliche Rectification vom noch beigemengten Phosphoroxychlorid reinigt.

Eigenschaften. Farblose, schwere Flüssigkeit, bei etwa 200° siedend und wahrscheinlich stets mit etwas schwefelsaurem Chlorvinafer (Chlorür der Isäthionsäure) verunreinigt. Riecht nach Senföl.

			Kolbe
4 C	24	14,7	15,0
4 H	4	2,5	2,6
2 S	32	19,6	20,5
4 O	32	19,6	—
2 Cl	71	43,6	38,3
$C^4H^4Cl^2, 2SO^2$	163	100,0	

Zersetzungen. *Wasser* zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, rascher beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in Salzsäure und chloräthylschweflige Säure. — Wässriges *Kali* bewirkt unter starker Erhitzung die gleiche Zersetzung. Kolbe.

Ueberchlorvinester. C^4H^5O, ClO^7. (IV. 759.)

Die beste Methode der Darstellung ist die von Hare und Boyle (vergl. IV. 759) angegebene. — Explodirt beim leisesten Schütteln mit äusserster Heftigkeit. Kann dagegen unter Wasser geschüttelt und selbst destillirt werden. Siedet unter Wasser bei 0,755 Met. Druck bei 74°. Hält 27,13 Proc. Cl (Rechn. 27,63 Cl). Roscoe (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 213; *Ann. Pharm.* 124, 124).

* Halb-Chlorschwefelvine. C^4H^4, S^2Cl. (IV. 759.)

F. Guthrie (1861). *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 129; *Ann. Pharm.* 119, 90. — *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 128; *Ann. Pharm.* 121, 108; *Chem. Centr.* 1862, 711; *Chim. pure.* 4, 224.

Aethylenbisulfochlorid, Guthrie.

Bildung. Vinegas und Halbchlorschwefel wirken bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Lichte nicht auf einander, vereinigen sich aber langsam und fast vollständig im directen Sonnenlicht unter Freiwerden von etwas Salzsäure, sowie bei längerem Erhitzen auf 100°.

Darstellung. Man bringt einige Grammen Halbchlorschwefel in einen Kolben, verdrängt die Luft durch Vinegas und erhitzt nach sorgfältigem Verschluss 20 Stunden hindurch im Wasserbade. Darauf wird das vollständig verschluckte Vinegas durch neues ersetzt und diese Operation drei- bis viermal wiederholt. Das Product wird mit warmem Wasser gewaschen, mit Aether digerirt, das vinätherische Filtrat im Vacuum verdunstet, der Rückstand nochmals in möglichst wenig Vinäther aufgenommen und die Lösung nach dem Filtriren im Vacuum eingedunstet und getrocknet.

Eigenschaften. Blassgelbe Flüssigkeit von 1,346 spec. Gew. bei 19°. Riecht nicht unangenehm. Schmeckt sehr süss und stechend. Greift die Augenlieder sehr heftig an.

			GUTHRIE, Mittel
4 C	24	25,13	25,60
4 H	4	4,19	4,34
2 S	32	33,51	33,67
Cl	35,5	37,17	36,15
$C^4H^4S^2Cl$	95,5	100,00	99,51

Zersetzt sich beim *Erhitzen* unter Entwicklung eines unerträglichen Geruchs. Bei Behandlung mit *Chlor* entsteht Trichlorschwefelvinafer. Weingeistiges *Kali* zersetzt bei gelindem Erwärmen zu Aethylenbisulfoxydhydrat.

Unlöslich in Wasser, löslich in *Weingeist* und *Vinäther*. GUTHRIE.

* Einfach-Chlorschwefelvine. C^4H^4, S^2Cl^2. (IV. 759.)

F. GUTHRIE (1861). *Chem. Soc. Qu. J.* 12, 109; *Ann. Pharm.* 113, 275; *Chem. Centr.* 1860, 405.

Aethylendichlorosulfid, GUTHRIE.

Bildung. Durch Vereinigung von Vinegas mit Einfach-Chlorschwefel.

Darstellung. Man leitet durch Einfach-Chlorschwefel, der sich in einer von kaltem Wasser umgebenen Kugel-Waschröhre befindet, so langsam trocknes Vinegas, dass in jeder Sekunde etwa eine Blase durchgeht. Sobald keine Wärmeentwicklung mehr stattfindet und die Flüssigkeit strohgelb geworden ist, wird sie auf 100° erwärmt und während 1—2 Stunden ein rascherer Strom Vinegas hindurchgeführt. Das Product tröpfelt man in Wasser von 80°, wäscht es darauf wiederholt mit warmem Wasser und lässt es einige Tage unter Schütteln mit verdünntem wässrigem Natron in Berührung. Zur Entfernung noch vorhandenen freien Schwefels schüttelt man mit der 100fachen Menge Vinäther, verdampft das Filtrat, löst den Rückstand mehrmals in wenig Vinäther und verdunstet im Vacuum über Schwefelsäure.

Eigenschaften. Strohgelbe Flüssigkeit von 1,408 spec. Gew. bei 13°. Riecht stechend, dem Senföl ähnlich. Schmeckt zusammenziehend, nach Meerrettig. Erzeugt auf der Haut Blasen.

			GUTHRIE, Mittel
4 C	24	18,32	20,17
4 H	4	3,05	2,76
2 S	32	24,43	25,74
2 Cl	71	54,20	51,12
$C^4H^4S^2Cl^2$	131	100,00	

Zersetzungen. Zersetzt sich beim *Erhitzen* unter Entwicklung von Salzsäure, Hydrothion und anderer kohlenstoff- und schwefelhaltiger Körper mit Zurücklassung eines kohligen Rückstandes.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem *Weingeist.* Löst sich in dem 50fachen Volum kochenden *Vinäthers.* GUTHRIE.

Salpetrigvinester. C^4H^5O, NO^3. (IV. 760.)

Darstellung. Zu 5. LEA (*N. Sill. Am. J.* 32, 178) destillirt 90 Cubikcentimeter Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. mit 150 Cubikcentimeter 90 proc.

Weingeist und 45 Grm. Eisenvitriol. Der Ester wird durch Schütteln mit Wasser abgeschieden.

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,898 MOHR (*N. Rpert.* 3, 145), 0,900 bei 15°,5 BROWN (*Pharm. J. Trans.* 15, 400). Siedepunkt 17°,5—18°, MOHR, 16°,5—17°,8, BROWN.

Zersetzungen. Zu 7. *Kali* zersetzt, am leichtesten in weingeistiger Lösung, zu Weingeist und salpetrigsaurem Kali. STRECKER (*Ann. Pharm.* 77, 331). — 9. Mit *Zink* und verdünnter *Schwefelsäure* entsteht bei 0° viel Ammoniak und etwas Aethylamin. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 107, 218).

Salpetervinester. C^4H^5O, NO^5. (IV. 766.)

Darstellung. Zu 1. LEA (*N. Sill. Am. J.* 32, 178 und 33, 86) löst das 4—5fache der von MILLON (vergl. IV. 766) vorgeschriebenen Harnstoffmenge vor dem Zusatz der Salpetersäure in heissem Weingeist, destillirt auf etwa 1/5 ab und unterwirft den mit neuen Mengen Weingeist und Salpetersäure versetzten Rückstand wiederholten weiteren Destillationen, die eine grössere Ausbeute als die erste liefern. 480 Th. Weingeist geben 231 Th. des Esters. — 2. Man umgibt reine, farblose, höchst concentrirte Salpetersäure (etwa 20 Grm.) in einer Platinschale mit Eis und Kochsalz und lässt darauf aus einer ausgezogenen Pipette tropfenweise absoluten Weingeist (10 Grm.) unter beständigem Umrühren zufliessen. Zur Abscheidung des Esters wirft man, um jede Erwärmung zu verhüten, Eis in die Mischung. J. PERSOZ (*Compt. rend.* 55, 572).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,1322 bei 0°, 1,1123 bei 15°,5. Siedepunkt 86°,3 unter 0,7284 Meter Druck. KOPP (*Ann. Pharm.* 98, 367). Dampfdichte 3,079 (bei 64°,9), 3,065 (bei 70°,3), 3,112 (bei 85°,5), 3,094 (bei 90°). PLAYFAIR und WANKLYN (*Edinb. R. Soc. Proc.* 4, 395).

Zersetzungen. Beim Erhitzen mit weingeistigem *Ammoniak* im zugeschmolzenen Rohr bei 100° entsteht Aethylamin. JUNCADELLA (*Compt. rend.* 48, 342). Gleichzeitig wird Biäthylamin und Triäthylamin gebildet. LEA (*N. Sill. Am. J.* 32, 25). — Beim Erhitzen mit verdünntem wässrigem *Kali* findet nur sehr langsam Zersetzung unter Bildung von Weingeist Statt. Mit festem Kalihydrat entstehen dagegen Weingeist, Vinäther und eine braune humusartige Substanz. BERTHELOT (*Compt rend.* 49, 212). — Werden gleiche Atome Salpetervinester und *Jodkalium* im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt, so bilden sich Jodvinafer und Vinäther unter Abscheidung von Jod. JUNCADELLA (*Compt. rend.* 48. 345). — Beim Erwärmen mit *Eisen- und Essigsäure* zersetzt sich der Salpetervinester langsam in Stickstoff, Ammoniak und Salpetrigvinester. LEA (*N. Sill. Am. J.* 33, 86).

Anhang zu den Kiesel-Vinestern.

* Halb-Kieselvinester-Chloräthyl. $2\,C^4H^5O, 2\,SiO^2, C^4H^5Cl$. (IV. 770.)

FRIEDEL und CRAFTS (1863). *Compt. rend.* 56, 590; *Bull. Soc. Chim.* 5, 174 und 238; *Ann. Pharm.* 127, 28; *Chem. Centr.* 1863, 817.

Monochlorhydrin des Kieselsäureäthyläthers = $\left.\begin{matrix}Si^2\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^6\\Cl\end{matrix}$

Bildung und Darstellung. Man erhitzt 3 Atome Halb-Kieselvinester mit 1 At. Chlorsilicium eine halbe Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, destillirt das Product und sammelt das zwischen 155 und 157° Uebergehende. $3(2C^4H^5O, SiO^2) + SiCl^2 = 2(2C^4H^5O, 2SiO^2, C^4H^5Cl)$.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Dampfdichte 7,05. Siedet bei 155—157°.

			FRIEDEL u. CRAFTS		Maass	Dichte
12 C	72	36,27	36,06	C-Dampf	12	4,9920
15 H	15	7,56	7,46	H-Gas	15	1,0395
6 O	48	24,19	—	O-Gas	3	3,3279
Cl	35,5	17,88	18,11	Cl-Gas	1	2,4543
2 Si	28	14,10	13,95	Si-Dampf	2	1,9404
$2C^4H^5O, 2SiO^2, C^4H^5Cl$	198,5	100,00		Ester-Dampf	2	13,7541
					1	6,8770

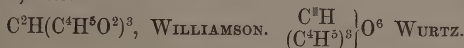
Zersetzungen. Weingeist zersetzt augenblicklich unter Entwicklung von Salzsäure und Wiederbildung von Halb-Kieselvinester. FRIEDEL und CRAFTS.

Wein-Arsensäure. (IV. 770.)

SCHIFF (*Ann. Pharm.* 111, 370) erhielt, wenn er eine Lösung von Arsensäure in 80procentigem oder wasserfreiem Weingeist nach mehrstündigem Erhitzen auf 60—70° bei gelinder Wärme verdunstete, oder wenn er Arsensäure in Weingeistdampf zerfliessen liess, beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt immer nur arsensauren Baryt und kein Barytsalz einer organischen Säure.

* Drittel-Ameisenvinester. $3C^4H^5O, C^2HO^3$. (IV. 771.)

KAY und WILLIAMSON (1854). *Lond. R. Soc. Proc.* 7, 135; *Ann. Pharm.* 92, 346.


$C^2H(C^4H^5O^2)^3$, WILLIAMSON. $\left.\begin{matrix} C^2H \\ (C^4H^5)^3 \end{matrix}\right\} O^6$ WURTZ.

Bildung und Darstellung. 1. Trägt man 3 Atome trocknes, gepulvertes Aethyloxyd-Natron in 1 At. Chloroform ein und destillirt das Product, so gehen anfangs Vinäther und Weingeist, später bei 145—146° Drittel-Ameisenvinester über. KAY und WILLIAMSON. — 2. Weit beträchtlicher ist die Ausbeute, wenn man Natrium zu einem Gemisch von Chloroform und absolutem Weingeist setzt. SAWITSCH (*Bull. Soc. Chim.*, 27. Avril 1860). H. BASSETT (*Chem. News.* 7, 158; *Ann. Pharm.* 32, 54).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 0,8964 spec. Gew. Siedet bei 145 — 146°. Bleibt bei — 18° noch flüssig. Lässt sich leicht entzünden. Riecht stark aromatisch. KAY und WILLIAMSON.

Zersetzungen. Fünffach-Chlorphosphor erzeugt mit dem Drittel-Ameisenvinester eine schwere Flüssigkeit vom Geruch des Chloroforms. — Bei längerem Kochen mit weingeistigem *Kali* bildet sich etwas Ameisensäure. KAY und WILLIAMSON. — Beim Erhitzen mit *Eisessig* oder *Essigsäureanhydrid* entstehen Ameisen- und Essigvinester. SAWITSCH.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in *Wasser.* KAY und WILLIAMSON.

Ameisenvinester. $C^6H^6O^4 = C^4H^5O, C^2HO^3$. (IV. 771.)

Bildung und Darstellung. 4. Durch Destillation von Oxalvinester mit entwässerter Oxalsäure erhält man sehr reinen Ameisenvinester. Löwig (*J. pr. Chem.* 83, 129 und 84, 1). — 5. Beim Erhitzen von Weinoxalsäure mit Glycerin auf 100° wird viel Ameisenvinester gebildet. Church (*N. Phil. Mag. J.* 11, 527).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,9357 bei 0°, Pierre (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 325), 0,9447 bei 0°, Kopp (*Pogg.* 72, 223). Siedet bei 52°,9 unter 0,752 Meter Druck, Pierre, bei 54°,9 unter 0,760 Meter Druck, Kopp, bei 54°,3 unter 0,762 Meter Druck, Andrews (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 27), bei 53° unter 326,1 Pariser Linien Druck, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 1).

Essigformester. $C^6H^6O^4 = C^2H^3O, C^4H^3O^3$. (IV. 772.)

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,8668 bei 0°, Pierre (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 325), 0,9562 bei 0°, Kopp (*Pogg.* 72, 223). Siedet bei 59°,5 unter 0,7612 Meter Druck, Pierre, bei 56°,3 unter 0,760 Meter Druck, Kopp, bei 55° unter 0,762 Meter Druck, Andrews (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 27).

Cyan-Vinafer. $C^6H^5N = C^4H^4, C^2NH = C^4H^5, C^2N$. (IV. 774.)

Propionitril.

Darstellung. Zu 1. Zur vollständigen Reinigung wäscht man mit Salpetersäure, leitet salpetrige Säure ein, destillirt im Gasstrom, schüttelt das Destillat mit wässrigem Kali und rectificirt nach dem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium. Limpricht (*Liebig-Kopp*, 1856, 514). Um äusserst heftige Explosionen zu verhüten, muss die Rectification aus dem Wasser- oder Salpeterbade geschehen. Otto (*Ann. Pharm.* 132, 181). — 3. Man erwärmt eine Lösung von Jodvinafer in der 4fachen Menge Weingeist mit überschüssigem gepulvertem Cyankalium in einem mit aufwärts gerichteten Kühlrohr verbundenem Kolben und destillirt nach beendigter Einwirkung bis zur Trockne Williamson (*N. Phil. Mag. J.* 6, 205). — 4. Man erwärmt propionsaures Ammoniak oder Propionamid mit wasserfreier Phosphorsäure. $C^6H^5(NH^4)O^4 = C^6H^5N + 4HO$. Buckton und Hofmann (*Ann. Pharm.* 100, 145).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,7889 bei 12°,6. Frankland und Kolbe (*Ann. Pharm.* 65, 299). Siedet bei 88°, Frankland und Kolbe, bei 97 bis 98°, Limpricht. Dampfdichte 1,923—1,933, Frankland und Kolbe. Riecht durchdringend, Frankland und Kolbe, angenehm ätherisch, an Blausäure erinnernd, Limpricht.

			Frankland u. Kolbe, Mittel		Maass	Dichte
6 C	36	65,45	65,27	C-Dampf	6	2,4960
5 H	5	9,09	9,41	H-Gas	5	0,3465
N	14	25,46	—	N-Gas	1	0,9706
C^6H^5N	55	100,00		Cyan-Vinafer-	2	3,8131
				Dampf	1	1,9065

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen mit rauchender *Schwefelsäure* entsteht äthylenschweflige Säure. BUCKTON und HOFMANN (*Ann. Pharm.* 100, 145). — 2. Behandelt man Cyanvinafer im zerstreuten Tageslichte mit *trocknem Chlor*gas und erwärmt zuletzt gelinde, so krystallisirt aus der unter reichlicher Salzsäure-Entwicklung dicker gewordenen und vorzugsweise aus *Bichlorcyanvinafer* bestehenden Flüssigkeit bei starkem Erkälten *Bichlorpropionamid.* Lässt man dagegen *feuchtes* Chlor auf Cyanäthyl einwirken, so entstehen ausser den genannten Producten noch salzsaures Propionamid, ein in kleinen Blättchen krystallisirender Körper $C^{18}N^2Cl^5H^{15}O^8$ und ein Oel $C^{18}N^2Cl^6H^{14}O^8$. Aus einer durch Behandlung von Cyanvinafer mit feuchtem Chlor erhaltenen Flüssigkeit hatten sich nach monatelangem Stehen farblose Würfel abgeschieden = $C^{18}N^3Cl^3H^{14}O^2, 3HCl$. R. OTTO (*Ann. Pharm.* 116, 195 und 132, 181). — 3. Beim Kochen mit wässrigem *Kali* entsteht unter Entwicklung von Ammoniak metacetonsaures (propionsaures) Kali. $C^6H^5N + KO, HO + 2HO = NH^3 + C^6H^5KO^4$. DUMAS, MALAGUTI und LEBLANC (*Compt. rend.* 25, 781); FRANKLAND und KOLBE (*Ann. Pharm.* 65, 300). — 4. *Kalium* entwickelt aus wässrigem Cyanvinafer Aethylwasserstoff. FRANKLAND und KOLBE (*Ann. Pharm.* 65, 269).

Verbindungen. Löst sich ziemlich leicht in *Wasser* (vergl. IV., 774), kann aber daraus durch Kochsalz oder Chlorcalcium grösstentheils wieder abgeschieden werden. FRANKLAND u. KOLBE (*Ann. Pharm.* 65, 300).

Mit *Zweifach-Chlortitan.* $C^6H^5N, TiCl^2$. — Scheidet sich beim Schütteln des Gemisches der beiden Bestandtheile in schneeweissen, unzersetzt destillirbaren, krystallinischen Krusten aus. Hält im Mittel 16,58 Proc. Ti (Rechn. 15,55 Ti). HENKE (*Ann. Pharm.* 106, 282).

Mit *Fünffach-Chlorantimon.* $C^6H^5N, SbCl^5$. — Man vermischt die beiden Bestandtheile in einer mit Schnee und Kochsalz erkälteten Retorte, damit nicht wegen zu starker Selbsterhitzung Schwärzung und Zersetzung stattfinde. Der Ueberschuss des Cyanvinafers wird abdestillirt. Gelbe Masse. Hält im Mittel 34,97 Proc. Sb (Rechn. 35,68 Sb). HENKE.

Mit *Zweifach-Chlorzinn.* $C^6H^5N, SnCl^2$. — Die beim Vermischen der Bestandtheile sich ausscheidenden Krystalle werden zwischen Papier getrocknet. Verliert, obgleich die beständigste unter diesen Verbindungen, beim Stehen über Schwefelsäure Cyanvinafer. Hält 31,35 Proc. Sn und 38,37 Cl (Rechn. 31,52 Sn und 38,58 Cl). HENKE.

Mit *Cyansilber.* $C^6H^5N, AgCy$. — Bildet sich beim Erhitzen von Jodvinafer mit Cyansilber im zugeschmolzenen Rohr bei 100°. Man kocht das dickflüssige, beim Erkalten erstarrende Product wiederholt mit Wasser aus und presst die beim Erkalten sich absetzenden Krystalle rasch zwischen Papier. Riechen unangenehm. Beim Liegen an der Luft entweicht aller Cyanvinafer, und es bleiben Afterkrystalle von Cyansilber zurück. Hält 25,41 Proc. C, 3,84 H und 57,14 Ag (Rechn. 25,40 C, 2,65 H und 57,13 Ag). E. MEYER (*J. pr. Chem.* 68, 279).

Mit *Dreifach-Chlorgold.* $C^6H^5N, AuCl^3$. — Braungelbes Pulver. Hält 41,13 Proc. Au (Rechn. 42,38 Au). HENKE.

Mit *Zweifach-Chlorplatin.* $C^6H^5N, PtCl^2$. — Braungelbes Pulver. Hält 43,92 Proc. Pt (Rechn. 42,84 Pt). HENKE.

* Zweifach-Cyanvine. $C^4H^4, 2C^2N$. (IV. 774.)

M. SIMPSON (1860). *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 574; *Ann. Pharm.* 118, 373; *N. Ann. Chim. Phys.* 61, 224; *Chim. pure* 3, 100. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 190; *Ann. Pharm.* 121, 153; *N. Ann. Chim. Phys.* 64, 487; *Chim. pure* 4, 180.

Bildung uuo Darstellung. Man erhitzt 2 At. Cyankalium und 1 At. Zweifach-Bromvine mit einer reichlichen Menge Weingeist und unter Zusatz von etwas grob gepulvertem Glas in gut verkorkten starken Glasflaschen etwa 16 Stunden lang im Wasserbade, destillirt darauf vom weingeistigen Filtrat den Weingeist ab, filtrirt den halbflüssigen Rückstand bei 100°, erkältet ihn darauf stark und presst ihn in der Kältemischung so lange zwischen Fliesspapier, als dieses noch beschmutzt wird. Die zurückbleibende krystallinische Masse wird mit wenig Vinäther gewaschen und dann in Vinäther gelöst, der beim Verdunsten die Verbindung im möglichst reinen Zustande hinterlässt. SIMPSON. Mit Zweifach-Chlorvine gelingt die Darstellung weit schwieriger. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 120, 268).

Eigenschaften. Unterhalb 37° hellbraune, krystallinische Masse, oberhalb jener Temperatur ölige, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 45° 1,023. Schmeckt unangenehm scharf. SIMPSON.

			SIMPSON
8 C	48	60,0	59,20
4 H	4	5,0	5,55
2 N	28	35,0	34,00
$C^4H^4, 2\,C^2N$	80	100,0	

Zersetzungen. 1. *Kalium* zersetzt unter Bildung von viel Cyankalium. SIMPSON. — 2. Beim Kochen mit weingeistigem oder wässrigem *Kali* wird unter Entwicklung von Ammoniak Bernsteinsäure gebildet. SIMPSON. GEUTHER. — 3. Verdampft man Zweifach-Cyanvine mit *Salpetersäure* auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine weisse Krystallmasse von Bernsteinsäure und salpetersaurem Ammoniak. SIMPSON. — 4. Erhitzt man mit concentrirter *Salzsäure* einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, so erstarrt der Inhalt beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Bernsteinsäure und Hydrochlor-Ammoniak. $C^4H^4, 2\,C^2N + 2\,HCl + 8\,HO = C^8H^6O^8 + 2\,NH^3, HCl$. SIMPSON.

Verbindungen. Leicht löslich in *Wasser* und *Weingeist*, wenig löslich in *Vinäther*. SIMPSON.

Mit *salpetersaurem Silberoxyd.* — Reibt man etwa 3 At. salpetersaures Silberoxyd mit 1 At. Zweifach-Cyanvine und vielem Vinäther in einem Mörser zusammen, giesst dann letzteren ab und löst den Rückstand in siedendem Weingeist, so erstarrt die Lösung beim Abkühlen zu einem Brei perlartig glänzender Tafeln, die man mit Vinäther wäscht.

			SIMPSON
8 C	48	6,31	6,29
4 H	4	0,53	0,66
6 N	84	11,06	—
24 O	192	25,26	—
4 Ag	432	56,84	56,68
$C^4H^4, 2\,C^2N + 4(AgO, NO^5)$	760	100,00	

Explodirt beim *Erhitzen* wie Schiesspulver, aber nicht durch Schlag. — Beim Behandeln mit *Salzsäure* wird Bernsteinsäure gebildet. — Durch Einwirkung *salpetriger* Säure entsteht ein sehr leicht schmelzbares, in Weingeist unlösliches, noch nicht näher untersuchtes Silbersalz.

Löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist*, nicht in Vinäther. SIMPSON.

* Einfach- Cyaneisenäthyl. $C^6N^3Fe(C^4H^5)^2 = 2\,C^4H^5Cy, FeCy$. (IV. 774.)

H. L. Buff (1854). *Ann. Pharm.* 91, 253; *J. pr. Chem.* 64, 52; *Chem. Centr.* 1854, 848.

Ferrocyanäthyl.

Bildung. Beim Einwirken von Salzsäuregas auf eine weingeistige Lösung von Eisenblausäure.

Darstellung. Sättigt man eine weingeistige Lösung von Eisenblausäure mit Salzsäuregas unter guter Abkühlung, so krystallisirt beim Erkalten Einfach-Cyaneisenäthyl-Chlorvinafer. Wird dieses in concentrirter weingeistiger Lösung mit Vinäther versetzt, so scheiden sich Schuppen von Einfach-Cyaneisenäthyl ab, die zwischen Papier gepresst und vorsichtig über Kalk getrocknet werden.

Eigenschaften. Perlglänzende Schuppen. Halten 6 At. Krystallwasser, das bei längerem Stehen über Kalk fortgeht.

Krystallisirt			Buff	Entwässert			Buff
14 C	84	38,53	40,71	14 C	84	51,22	—
3 N	42	19,26	—	3 N	42	25,61	—
16 H	16	7,34	6,33	10 H	10	6,10	—
6 O	48	22,02	—	Fe	28	17,07	18,22
Fe	28	12,85	13,12				
$2C^4H^5Cy,FeCy + 6Aq$	218	100,00		$2C^4H^5Cy,FeCy$	164	100,00	

Zersetzungen. Bläut sich rasch an der Luft.

Verbindungen. *Einfach - Cyaneisenäthyl - Chlorvinafer.* — Darstellung siehe oben. Fast farblose, an der Luft aber rasch blau werdende Krystalle. Halten 6 At. Krystallwasser, die bei längerem Stehen über gebranntem Kalk fortgehen.

			Buff
18 C	108	38,23	37,30
3 N	42	14,87	—
21 H	21	7,42	7,26
6 O	48	17,00	—
Cl	35,5	12,57	12,65
Fe	28	9,91	9,29
$2C^4H^5Cy,FeCy + C^4H^5Cl + 6Aq$	282,5	100,00	

Bei Behandlung mit Ammoniak bildet sich Cyaneisenammonium-Salmiak. Buff.

* Einfach-Cyanplatinäthyl. $C^4N^2Pt(C^4H^5) + 2\,HO = C^4H^5Cy, PtCy + 2\,HO$. (IV. 774.)

C. v. Thann (1858). *Wien. Akad. Ber.* 31, 26; *Ann. Pharm.* 107, 315; *J. pr. Chem.* 75, 190; *Chem. Centr.* 1858, 787.

Bildung und Darstellung. Eine concentrirte weingeistige Lösung von Platinblausäure verschluckt trocknes Salzsäuregas rasch und unter Erwärmung und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, die schnell abfiltrirt und mit Vorsicht über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet werden.

Eigenschaften. Kleine, morgenrothe, zwei- und zweigliedrige Nadeln. (Näheres über die optisch-krystallographischen Eigenschaften von Grailich siehe *Ann. Pharm.* 107, 317).

			Thann, Mittel
8 C	48	24,24	23,27
2 N	28	14,14	14,09
7 H	7	3,54	3,70
2 O	16	8,08	—
Pt	99	50,00	49,70
$C^4H^5Cy, PtCy + 2HO$	198	100,00	

Zersetzungen. Die Krystalle zersetzen sich sehr rasch an der *Luft* unter Austritt von Weingeist; sie färben sich dabei dunkler und werden endlich goldbraun. — Bei längerem *Erhitzen* im Wasserbade werden sie citronengelb und undurchsichtig und verwandeln sich in wasserfreie Platinblausäure. $C^4H^5Cy, PtCy, 2\,HO = C^4H^6O^2 + HCy, PtCy$. Erhitzt man dagegen im Röhrchen über der Flamme, so entweicht Cyanäthyl. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft entzünden sie sich und verglimmen. — *Wasser* löst unter Zersetzung zu Platinblausäure und Weingeist. Wässriges oder weingeistiges *Ammoniak* zersetzt unter Bildung von Einfach-Cyanplatin-Ammoniak und Einfach-Cyanplatin-ammonium. Bei Einwirkung von trocknem Ammoniakgas entsteht letzteres neben Aethylamin.

Verbindungen. *Weingeist* löst die Krystalle sehr leicht, *Vinäther* nur theilweise. Thann.

* Cyanvinester. $C^6NH^5O^2 = C^2N(C^4H^5)O^2 = C^4H^4, HO, C^2NO$.
(IV. 774.)

A. Wurtz (1848). *Compt. rend.* 27, 241; *Ann. Pharm.* 71, 327; *J. pr. Chem.* 45, 316; *Chem. Centr.* 1848, 808.— *Compt. rend.* 32, 414; *Ann. Pharm.* 80, 346; *J. pr. Chem.* 53, 44; *Chem. Centr.* 1851, 487. — *Compt. rend.* 37, 180; *Ann. Pharm.* 88, 314; *Chem. Centr.* 1853, 633; *Chem. Gaz.* 1853, 407. — *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 43.

Cyansaures Aethyloxyd. *Cyansäure-Aethyläther,* $\left.\begin{matrix}C^2N\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Man destillirt ein trocknes Gemenge von 2 Th. weinschwefelsaurem Kali und 1 Th. cyansaurem Kali im Oelbad, rectificirt das Destillat und sammelt das bei 60° Uebergehende. Wurtz.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,8981 spec. Gew. Kocht bei 60°. Dampfdichte 2,475. Der Dampf reizt die Augen heftig und wirkt eingeathmet erstickend. Wurtz.

			Wurtz Mittel	Habich u. Limpricht		Maass	Dichte
6 C	36	50,70	50,43	49,9	C-Dampf	6	2,4960
5 H	5	7,04	7,22	6,9	H-Gas	5	0,3465
N	14	19,71	20,00	—	N-Gas	1	0,9706
2 O	16	22,55	—	—	O-Gas	1	1,1093
$C^6NH^5O^2$	71	100,00			Ester-Dampf	2	4,9224
						1	2,4612

Zersetzungen. 1. *Wasser* zersetzt zu Biäthylharnstoff und Kohlensäure. $2\,C^6NH^5O^2 + 2\,HO = C^2N^2(C^4H^5)^2H^2O^2 + 2\,CO^2$. — 2. Bei Behandlung mit wässrigem *Ammoniak* wird Aethylharnstoff gebildet. $C^6NH^5O^2 + NH^3 = C^2N^2(C^4H^5)H^3O^2$. — 3. Beim Schütteln mit kalter *Kali*lösung entsteht Aethylamin. $C^6NH^5O^2 + 2\,KOHO = (C^4H^5)H^2N + 2\,KOCO^2$. — 4. Mit *Methylamin* entsteht Methyläthylharnstoff. $C^6NH^5O^2 + (C^2H^3)H^2N = C^2N^2(C^2H^3)(C^4H^5)H^2O^2$. — 5. Beim Vermischen mit wasserfreier *Ameisensäure* bildet sich Aethylformamid. $C^6NH^5O^2 + C^2H^2O^4 = (C^4H^5)(C^2H^3O^2)HN + 2\,CO^2$. — 6. Erhitzt man mit wasserfreier *Essigsäure* im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, so entsteht Aethylacetamid. $C^6NH^5O^2 + C^4H^4O^4 = (C^4H^5)(C^4H^3O^2)HN + 2\,CO^2$. — 7. Beim Erhitzen mit *Essigsäure-Anhydrid* wird Aethylbiacetamid gebildet. $C^6NH^5O^2 + C^4H^3O^3 = (C^4H^5)(C^4H^3O^2)^2N + CO^2$. — 8. Mit *Weingeist* vereinigt sich Cyanvinester zu Aethyl-Uräthan. $C^6NH^5O^2 + C^4H^6O^2 = C^{10}H^{11}NO^4$. Vinäther wirkt auch bei starkem Erhitzen damit im zugeschmolzenen Glasrohr gar nicht oder nur sehr wenig ein. WURTZ.

Verbindungen. Löst sich in *Vinäther* unzersetzt.

Mit *Salzsäure.* $C^6NH^5O^2, HCl$. — Man behandelt Cyanvinester mit trocknem Salzsäuregas oder erhitzt darin Biäthylharnstoff. $C^2N^2(C^4H^5)^2H^2O^2 + 2\,HCl = C^6NH^5O^2, HCl + (C^4H^5)H^2N, HCl$. — Farblose Flüssigkeit, bei 95° siedend und von durchdringendem Geruch. — Zersetzt sich mit Wasser augenblicklich in Kohlensäure und salzsaures Aethylamin. $C^6NH^5O^2, HCl + 2\,HO = (C^4H^5)H^2N, HCl + 2\,CO^2$. HABICH und LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 109, 107).

			HABICH und LIMPRICHT
6 C	36	33,3	33,6
6 H	6	5,5	5,6
N	14	12,9	10,8
Cl	36	33,3	33,8
O	16	15,0	—
$C^6NH^5O^2, HCl$	108	100,0	

* Oxysulfocyan-Vinester. C^4H^5O, C^2NSO. (IV. 774.)

H. DEBUS (1852). *Ann. Pharm.* 82, 277; *Chem. Centr.* 1853, 81; *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 237.

Oxysulfocyansaures Aethyloxyd, DEBUS.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Xanthogenamid. $C^6NH^7S^2O^2 + NO^3 = C^4H^5O, C^2NSO + 2\,HO + S + NO$. — 2. Bei Einwirkung von Einfach-Chlorkupfer auf Xanthogenamid. $3\,C^6NH^7S^2O^2 + 4\,CuCl = C^4H^5O, C^2NSO + 2\,(C^6NH^7S^2O^2, Cu^2Cl) + 2\,HCl$.

Darstellung. Zu in Wasser vertheiltem Xanthogenamid wird ein Strom salpetriger Säure geleitet, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Das ausgeschiedene mit Krystallen durchzogene Oel wird mit Weingeist behandelt, der flüssigen Schwefel ungelöst lässt, und die weingeistige Lösung zur Krystallisation verdunstet.

Eigenschaften. Dünne, weisse Säulen oder dendritisch vereinigte Nadeln, unter 100° schmelzend und strahlig krystallinisch wieder

erstarrend. Mit Wasserdämpfen sublimirbar und auch beim Erhitzen für sich theilweise unzersetzt flüchtig. Neutral.

			Debus, Mittel
6 C	36	41,37	40,83
N	14	16,09	16,17
5 H	5	5,74	5,82
2 O	16	18,40	—
S	16	18,40	20,08
C^4H^5O, C^2NSO	87	100,00	

Zersetzungen. *Baryt*wasser zersetzt beim Kochen zu kohlensaurem Baryt, Weingeist, Ammoniak und Schwefel.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser*, reichlicher in *Weingeist.* Debus.

Schwefelcyan-Vinafer. $C^4H^4, C^2NHS^2 = C^4H^5S, C^2NS$. (IV. 774.)

$\left.\begin{matrix}C^2N\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2$ oder $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}N$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 3. Bildet sich bei Einwirkung von Jodvinafer auf viele Schwefelcyanmetalle (Schwefelcyanquecksilber ausgenommen) im zugeschmolzenen Rohr bei 100—160°. Schlagdenhauffen (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 297). — 4. Zur Darstellung erwärmt man am besten weingeistiges Schwefelcyankalium mit Jodvinafer. Zum Waschen des auf Wasserzusatz sich ausscheidenden Afers benutzt man wegen der geringen Differenz der spec. Gewichte beider Flüssigkeiten statt des Wassers gesättigte Kochsalzlösung. Baudrimont (*Bull. Soc. Chim.* 1862, 14).

Zersetzungen. Bei Behandlung mit *Salpetersäure* entsteht weinschweflige Säure. Aehnlich wirkt eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure. Muspratt (*Ann. Pharm.* 65, 251). — Trocknes *Ammoniak*gas ist ohne Einwirkung. Beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak scheidet sich ein schwarzer, in höherer Temperatur grösstentheils flüchtiger, in Wasser, Weingeist und wässrigem Ammoniak schwer löslicher, in wässrigem Kali aber leicht mit dunkler Farbe sich lösender Körper aus, der 41,4 Proc. C, 8,9 H und 41,5 N hält. Gleichzeitig werden Cyanammonium, kohlensaures und oxalsaures Ammoniak, Harnstoff und Zweifach-Schwefeläthyl gebildet. A. Kremer (*J. pr. Chem.* 73, 365). — Bei Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak entsteht eine kleine Menge eines Körpers $C^6H^8N^2S^2$, wahrscheinlich geschwefelter Aethylharnstoff. Mit concentrirtem wässrigem Ammoniak enstehen schwarze unkrystallisirbare Producte, während bei Anwendung von überschüssigem verdünntem Ammoniak ameisensaures Ammoniak, Harnstoff und Zweifach-Schwefeläthyl gebildet werden. Jeanjean (*Compt. rend.* 55, 330). — Bei längerem Erhitzen mit wässrigem *Kali* im zugeschmolzenen Rohr bei 100° entsteht Zweifach-Schwefeläthyl neben Cyankalium und cyansaurem Kali. $2(C^4H^5S, C^2NS) + 2KO = 2C^4H^5S^2 + C^2NKO^2 + KC^2N$. Brüning (*Ann. Pharm.* 104, 198).

* Schwefelcyan-Vine. $C^4H^4, 2C^2NS^2$. (IV. 776.)

Sonnenschein und E. Meyer (1855). *J. pr. Chem.* 65, 257; *Chem. Centr.* 1855, 615.

H. L. BUFF (1855). *Ann. Pharm.* 96, 302; *J. pr. Chem.* 67, 314; *Chem. Centr.* 1856, 191. — *Ann. Pharm.* 100, 229; *Chem. Gaz.* 1856, 416; *Instit.* 1857, 217.

Zweifach-Rhodanätherin, SONNENSCHEIN. *Schwefelcyanäthylen*, BUFF.

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt Zweifach-Chlorvine mit Schwefelcyankalium in weingeistiger Lösung bei 100° im zugeschmolzenen Rohr, destillirt den Weingeist ab, entzieht dem Rückstande Chlorkalium und überschüssiges Schwefelcyankalium mit Wasser und krystallisirt dann aus Weingeist. $2\,KC^2NS^2 + C^4H^4Cl^2 = 2\,KCl + C^4H^4, 2\,C^2NS^2$. SONNENSCHEIN und MEYER. — 2. Man kocht Zweifach-Bromvine mit weingeistigem Schwefelcyankalium in einem mit aufsteigendem Kühlrohr verbundenen Kolben, bis die Menge des sich ausscheidenden Chlorkaliums nicht mehr zunimmt, destillirt den Weingeist ab, behandelt den Rückstand mit Wasser, löst ihn dann in Weingeist, digerirt einige Zeit mit Thierkohle und einigen Tropfen Salzsäure, filtrirt heiss und krystallisirt. BUFF.

Eigenschaften. Grosse, weisse, stark glänzende rhombische Tafeln oder büschlig vereinigte Nadeln. BUFF. Schmilzt bei 90° (SONNENSCHEIN und MEYER, BUFF) und erstarrt wieder bei 83° (BUFF) zu einer fettglänzenden, strahlig krystallinischen Masse (SONNENSCHEIN und MEYER). Riecht, mit Wasserdämpfen sich verflüchtigend, stechend scharf, Augen und Nase reizend. Schmeckt scharf. BUFF.

			BUFF, Mittel
8 C	48	33,33	32,86
4 H	4	2,75	2,89
2 N	28	19,44	19,43
4 S	64	44,48	44,80
$C^4H^4, 2\,C^2NS^2$	144	100,00	

Zersetzungen. 1. Bei sehr vorsichtigem *Erhitzen* im Oelbad sublimirt zwar ein kleiner Theil unverändert, aber der grössere verkohlt unter Entwicklung von Blausäure, ammoniakalischen und anderen Producten. SONNENSCHEIN und MEYER. — 2. Verdünnte warme *Salpetersäure* löst unverändert, concentrirte zersetzt unter Bildung von äthylenschwefliger Säure. BUFF. — 3. Mit wässrigem *Ammoniak* wird schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig eine flockige Substanz abgeschieden. SONNENSCHEIN und MEYER. BUFF. — 4. *Kali* zersetzt unter Bildung von Schwefelcyankalium und kohlensaurem Kali. SONNENSCHEIN und MEYER. — 5. Beim Kochen mit *Bleioxydhydrat* oder *Quecksilberoxyd* wird Schwefelmetall gebildet. BUFF. SONNENSCHEIN und MEYER. — *Einfach-Chlorquecksilber* fällt die weingeistige Lösung weiss. SONNENSCHEIN und MEYER.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser. BUFF. Löst sich ausser in Weingeist auch in Vinäther und Zweifach-Chlorvine. SONNENSCHEIN und MEYER.

Essigvinester. $C^8H^8O^4 = C^4H^5O, C^4H^3O^3$. (IV. 777.)

Essigsäure-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,91046 bei 0°, Kopp (*Pogg.* 72, 223), 0,9051 bei 0°, Frankenheim (*Pogg.* 72, 422), 0,9055 bei 17°,5, Marsson (*N. Br. Arch.* 74, 152), 0,8922 bei 15°, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 1), 0,8981 bei 15° (Wasser von 4° als Einheit), Mendelejeff (*Compt. rend.* 50, 52). Kocht bei 74°,3 unter 0,760 Meter Druck, Kopp, bei 74°,6 unter 0,762 Meter Druck, Andrews (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 27), bei 78—78°,5 Marsson, bei 77°,5 unter 27 Zoll 10 Lin. Druck (im Silbergefäss), Becker (*N. Br. Arch.* 72, 15, 147), bei 83° (im Glasgefäss), Gössmann (*N. Br. Arch.* 73, 3), bei 74° unter 335,1 Paris. Lin. Druck, Delffs, bei 72°,78 (wenn wiederholt über Natrium rectificirt), Geuther (*Gött. Anz.* 1863, 281).

Zersetzungen. Zu 3. Wird Essigvinester im Schatten erst bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmung im Wasserbade mit *Chlor*gas behandelt, bis dieses unabsorbirt entweicht, so entsteht eine unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, deren zwischen 100—140° übergehender Antheil ein Gemenge von $C^8ClH^7O^4$, $C^8Cl^2H^6O^4$ und $C^8Cl^3H^5O^4$ ist. Schillerup (*Ann. Pharm.* 111, 128). — 12. Bei Einwirkung von *Dreifach-Chlorphosphor* werden Chlorvinafer, Chloracetyl und phosphorige Säure gebildet. $3\,C^8H^8O^4 + 2\,PCl^3 = 3\,C^4H^5Cl + 3\,C^4H^3ClO^2 + 2\,PO^3$. Béchamp (*Compt. rend.* 41, 23). — 13. Beim Zusammentreffen mit einer Lösung von *Aethyloxyd-Natron* entsteht ein gelblicher, gelatinöser Niederschlag von essigsaurem Natron. $C^8H^8O^4 + C^4H^5NaO^2 + 2\,HO = 2\,C^4H^6O^2 + C^4H^3NaO^4$? Beilstein (*Compt. rend.* 48, 960). — Wiederholt über Natrium rectificirter Essigvinester löst im Wasserstoffstrome langsam gegen 12 Proc. *Natrium* unter allmäliger Bräunung zu einer dicken, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse, welche hauptsächlich aus *Bimethylencarbonäthylenäthernatron* = $C^{12}H^9NaO^6$ besteht. Geuther (*Gött. Anz.* 1863, 281). — 15. Beim Erhitzen mit *Brom* im geschlossenen Rohr auf 150° erfolgt rasch Zersetzung des Esters unter Bildung von Bromessigsäure und Bromvinafer neben wenig Essigsäure und Bibromessigsäure. $C^4H^5O, C^4H^3O^3 + 2\,Br = C^4BrH^3O^4 + C^4H^5Br$. Crafts (*Compt. rend.* 56, 707).

* Acetoäthylnitrat. $C^{12}H^{14}N^2O^{14} = C^4H^4O^2, 2\,(C^4H^5O, NO^5)$. (IV. 782.)

G. Nadler (1860). *Ann. Pharm.* 116, 173; *J. pr. Chem.* 83, 123; *Chem. Centr.* 1861, 126.

Bildung und Darstellung. Man destillirt ein trocknes Gemenge von gleichen Atomen weinschwefelsaurem Kali und Salpeter aus einer geräumigen, möglichst flachbodigen Retorte, wäscht das Destillat mit Wasser, rectificirt über kohlensaure Magnesia, trocknet mit Chlorcalcium und sammelt bei einer zweiten Rectification das zwischen 84° und 86° Uebergehende.

Eigenschaften. Farblose, dünne, völlig neutrale, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,0451 bei 19°. Siedet zwischen 84° und 86°. Riecht angenehm gewürzhaft und schmeckt süss.

			Nadler
12 C	72	31,86	31,53
14 H	14	6,20	6,41
2 N	28	12,39	12,26
14 O	112	49,55	—
$C^{12}H^{14}N^2O^{14}$	226	100,00	

Zersetzungen. Brennt angezündet mit blass grünlich-gelb gesäumter, innen violetter Flamme. Explodirt über den Siedepunkt hinaus erhitzt mit Heftigkeit. — Erhitzt man mit wässrig-weingeistigem *Kali* im zugeschmolzenen Rohr, so erfolgt völlige Zersetzung unter Bildung von Salpeter und Aldehydharz. — Beim Kochen mit *ammoniakalischer Silberlösung* wird metallisches Silber in Flocken abgeschieden. Nadler.

* Zweifach-essigsaurer Methylenester. $C^2H^2, O^2, 2\,C^4H^3O^3$. (IV. 777.)

Butlerow (1858). *Compt. rend.* 46, 495; *Ann. Pharm.* 107, 111; *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 313. — *Ann. Pharm.* 111, 242; *Chem. Centr.* 1859, 876.

Zweifach-essigsaures Methylglycol, Butlerow.

Essigsäure-Methylenäther oder *Essigsäure-Methylglycoläther* $= \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt 1 At. Zweifach-Jodforme mit 2 At. essigsaurem Silberoxyd unter Zusatz von Eisessig einige Stunden auf 100°, destillirt hierauf und sammelt bei der Rectification des Destillats das bei 150° Uebergehende. Dieses sättigt man mit gebranntem Kalk und scheidet dann durch Wasser den Ester ab, der nun über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation über trocknes essigsaures Silberoxyd und wenig gebrannten Kalk völlig rein erhalten wird.

Eigenschaften. Farbloses, etwa bei 170° siedendes Oel; schwerer als Wasser; von starkem Geruch und stechend aromatischem Geschmack.

			Butlerow	
10 C	60	45,45	45,04	44,83
8 H	8	6,06	6,13	6,14
8 O	64	48,49	48,83	49,03
$C^2H^2, O^2, 2\,C^4H^3O^3$	132	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. Beim Erhitzen mit *Wasser, Ammoniak, Kalihydrat* und *Barythydrat* findet zwar Zersetzung unter Bildung von Essigsäure resp. essigsaurem Salz Statt, aber es tritt kein Methylglycol (Methylenalkohol) auf. Bei Anwendung von Wasser wird ein weisser, fester, zum Theil flüchtiger Körper erhalten. Butlerow.

* Einfach-Essigglycolester. $C^4H^4, O^2, HO, C^4H^3O^3$. (IV. 782.)

Atkinson (1859). *N. Phil. Mag. J.* 16, 433; *Ann. Pharm.* 109, 232; *Chem. Centr.* 1859, 138.

Einfach-Essigsäure-Aethylenäther $= \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2, H \end{matrix}\right\} O^4$ der Typentheorie.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf essigsaures Kali. Atkinson. — 2. Beim Erhitzen gleicher Atome Glycol und reiner Essigsäure im zugeschmolzenen Rohr. Lourenço (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 267). Darstellung s. Glycol.

Eigenschaften. Farbloses Oel, schwerer als Wasser, bei 182° siedend. ATKINSON.

			ATKINSON	LOURENÇO
8 C	48	46,15	45,10	45,97
8 H	8	7,70	7,80	8,22
6 O	48	46,15	—	—
$C^8H^8O^6$	104	100,00		

Zersetzungen. *Kali* und *Baryt* zersetzen leicht zu Glycol und essigsaurem Salz. ATKINSON. — Erhitzt man 2 At. des Esters mit 1 At. *Chloracetyl* 24 Stunden lang im Wasserbad, so entstehen Zweifach-Essigglycolester und Glycol-Chloracetin. $2(C^4H^4, O^2, HO, C^4H^3O^3) + C^4H^3ClO^2 = C^4H^4O^2, (C^4H^3O^3)^2 + C^4H^4O^2, C^4H^3ClO^2 + 2HO$. LOURENÇO.

Verbindungen. Mischt sich mit *Wasser* und *Weingeist.* ATKINSON.

* Zweifach-Essigglycolester. $C^4H^4O^2, 2C^4H^3O^3$. (IV. 782.)

WURTZ (1856). *Compt. rend.* 43, 199; *Ann. Pharm.* 100, 110; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 400.

LOURENÇO. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 261.

Zweifach-Essigsäure-Aethylenäther = $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^3O^2)^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von Zweifach-Jodvine auf essigsaures Silberoxyd. WURTZ. — 2. Bei Einwirkung von Chloracetyl auf Einfach-Essigglycolester. LOURENÇO.

Darstellung. Siehe Glycol.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,128 bei 0°. Dampfdichte 4,744 (bei 261° bestimmt). Kocht bei 186—187°. Fast geruchlos. WURTZ.

			LOURENÇO		Maass	Dichte
12 C	72	49,32	49,14	C-Dampf	12	4,9920
10 H	10	7,15	7,15	H-Gas	10	0,6930
8 O	64	23,53	—	O-Gas	4	4,4372
$C^{12}H^{10}O^8$	146	100,00		Ester-Dampf	2	10,1222
					1	5,0611

Zersetzungen. Wässrige *Alkalien* zersetzen zu Glycol und essigsaurem Salz. WURTZ.

Verbindungen. Löst sich sehr schwer in *Wasser*, besser in *Weingeist.* WURTZ.

* Thiacetvinester. $C^8H^8S^2O^2 = C^4H^5O, C^4H^3S^2O$. (IV. 782.)

KEKULÉ (1854). *Ann. Pharm.* 90, 313; *Chem. Centr.* 1854, 502; *N. Phil. Mag. J.* 7, 518; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 240.

Thiacetsäure-Aethyläther. Aethylthiacetat. Acetoxylsulfid-Aethyl. Thiacetsaures Aethylsulfid.

Wird durch Behandlung von Essigvinester mit Fünffach-Schwefelphosphor erhalten. — Farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei etwa 80° siedend. Riecht wie Essigvinester. Löst sich nicht in Wasser. KEKULÉ.

Aceton. $C^6H^6O^2 = C^4H^4O^2, C^2H^2$. (IV. 782.)

Vorkommen. Findet sich im Harn (auch im Blut und im Gehirn) Diabetischer. PETTERS, KAULICH, BETZ (*Schmidt's Jahrb.* 112, 145).

Bildung. 3. Citronensäure zerfällt bei Behandlung mit übermangansaurem Kali oder Braunstein in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung in Aceton und Kohlensäure. PÉAN DE SAINT-GILLES (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 374). — 4. Bei Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl. $C^4H^3ClO^2 + C^2H^3Zn = ZnCl + C^6H^6O^2$. FREUND (*Ann. Pharm.* 118, 11).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,8144 bei 0°, KOPP (*Pogg.* 72, 1), 0.8008 bei 15°, MENDELEJEF (*Compt. rend.* 50, 52). Kocht bei 56°,3 unter 0,760 Met. Druck, KOPP.

Entsprechend der von CHANCEL ausgesprochenen Ansicht (vergl. IV. 784) betrachtet GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 37, 285) das Aceton als eine Verbindung von Methyl mit Acetyl = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}$ und STÄDELER (*Gött. Nachr.* 1853, 9 und 121) als Aldehyd, worin 1 At. H durch Methyl ersetzt ist. Zur Bestätigung dieser Ansichten dienen besonders auch die gelungenen Versuche FREUND's (*Ann. Pharm.* 118, 1) über die Synthese der Acetone.

Zersetzungen. 2a. Bei der *Elektrolyse* einer Lösung von Aceton in schwefelsäurehaltigem Wasser werden an den Polenden Knallgas, überschüssiges Wasserstoffgas und Kohlensäure entwickelt, und es entstehen Essigsäure und Ameisensäure. FRIEDEL (*Ann. Pharm.* 112, 376).

Zu 3. Bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und *Salzsäure* wird nur Wasserstoff und kein Chlor entwickelt, und es scheiden sich unter starker Erhitzung Oeltropfen von einfach-gechlortem Aceton ab. RICHE (*Compt. rend.* 49, 176). — Vermischt man Aceton mit dem doppelten Volum concentrirter, vorher mit der gleichen Menge Wassers verdünnter Salzsäure und trägt gepulvertes chlorsaures Kali in kleinen Portionen ein, so scheidet sich ölförmiges Bichloraceton (Mesitchloral von LIEBIG und KANE) aus. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 302). — Wird eine Mischung von Aceton und Holzgeist mit Chlorgas behandelt, so entstehen Trichloraceton und Quadrichloraceton. STÄDELER. (Man vergl. Holzgeist).

Zu 4. Bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und wässrigem *Hydrobrom* wird einfach-gebromtes Aceton als Oel abgeschieden. RICHE (*Compt. rend.* 49, 176).

Gleiche Atome Aceton und *Brom* vereinigen sich bei vorsichtiger Mischung und guter äusserer Abkühlung unter Zischen und starker Erwärmung zu *Zweifach-Bromaceton* = $C^6H^6O^2, Br^2$. Dieses ist eine dickflüssige, in Wasser untersinkende, so wenig beständige Flüssigkeit, dass sie schon bei mittlerer Temperatur unter Braunfärbung, Entwicklung von Hydrobromgas und Ausstossung des Geruchs nach Acrolein sich zersetzt. Bei wiederholter Destillation derselben über Aetzkali erhält man ein Gemenge von Aceton und Epibromhydrin, bei Destillation über Bleioxyd werden Aceton und Acrolein erhalten. Bei Behandlung mit überschüssigem wässrigem salpetersaurem Silberoxyd entsteht Acrylsäure oder, als Zersetzungsproducte derselben, Ameisensäure und Essigsäure neben Bromsilber. Wird das Zweifach-Bromaceton nach dem Uebergiessen mit Wasser vorsichtig mit Silberoxyd versetzt, so bilden sich Propionsäure und ausserdem eine kleine Menge farbloser Nadeln, welche wahrscheinlich Hydrobrom-Acrolein sind. LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 125, 307).

Leitet man den elektrischen Strom durch eine Mischung von Aceton und wässrigem *Hydriod*, so färbt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Jod schwarz, und es scheidet sich ein stark jodhaltiges, aber vom überschüssigen Jod nicht zu befreiendes Oel ab. RICHE.

Zu 6. Tröpfelt man Aceton zu rauchender *Salpetersäure*, ohne diese zu kühlen, so mischt sich das Product der Einwirkung mit Wasser, ohne Oel abzuscheiden, zu einer gelblichen, viel Oxalsäure enthaltenden Flüssigkeit. Wird dagegen während der Einwirkung abgekühlt und gleich nach beendeter Reaction kaltes Wasser hinzugemischt, so scheidet sich ein gelbes, dickflüssiges Oel ab, welches beim Erwärmen heftig explodirt. Hält 38,3 Proc. C und 2,8 H. Fittig (*Ann. Pharm.* 110, 43). — Bei der Elektrolyse einer Mischung von 2 Th. Aceton, 1 Th. Wasser und 1 Th. gewöhnlicher Salpetersäure wird ausser Essigsäure auch Ammoniak und Methylamin gebildet. Riche (*Compt. rend.* 49, 176).

Zu 8. Mengt man Aceton mit *Vitriolöl* oder Nordhäuser Schwefelsäure unter guter Abkühlung, so erhält man auch bei Anwendung der verschiedensten Verhältnisse nach dem Verdünnen der Mischung und Sättigung mit kohlensaurem Kalk beim Eindampfen in gelinder Wärme immer nur das Kalksalz der Mesityl-Schwefelsäure, nicht das der Mesityl-Ueberschwefelsäure. Hlasiwetz (*Wien. Akad. Ber.* 21, 225).

Zu 11. Fügt man zu *Fünffach-Chlorphosphor* allmälig Aceton, wobei man anfangs kühlt, später gelinde erwärmt, so entsteht unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen ein flüssiges, durch fractionirte Destillation zu trennendes Gemenge von Phosphoroxychlorid, einer bei 70° siedenden Flüssigkeit $C^6H^6Cl^2$ und einer bei 30° siedenden C^6H^5Cl. Friedel (*Compt. rend.* 45, 1013).

15a. Behandelt man ein Gemisch von Aceton und Vinäther mit trocknem *Ammoniakgas* und verdunstet dann in gelinder Wärme, so bleibt ein syrupförmiger, dem Aldehyd-Ammoniak ähnlich riechender Rückstand (wahrscheinlich Aceton-Ammoniak), welcher sich beim Aufbewahren allmälig, rascher beim Erwärmen mit verdünntem wässrigem Kali oder bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° theilweise in Acetonin (s. unten) verwandelt. Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 305). — Sättigt man Aceton mit trocknem Ammoniakgas, erhitzt einige Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 100° und überlässt das Product nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetons der freiwilligen Verdunstung, so hinterbleibt ein brauner Syrup, der nach längerem Stehen an der Luft grosse, durchsichtige, quadratische Tafeln abscheidet. Diese schmelzen bei 50°, verwandeln sich bei 250° im zugeschmolzenen Rohr in ein gelbes, dickes Oel und lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Vinäther. Sie halten 61,8 Proc. C und 10,8 H (Rechn. für $C^6H^6O^2$: 62,1 C und 10,3 H), haben also die Zusammensetzung des Acetons. Fittig (*Ann. Pharm.* 110, 29).

15b. Sättigt man Aceton mit trocknem *Ammoniak*gas und leitet dann *Hydrothion*gas ein, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere bei fortgesetzter abwechselnder Behandlung mit beiden Gasen allmälig zu Zweifach-Hydrothionammoniak erstarrt. Die obere dunkel-weinrothe und höchst widrig riechende Schicht enthält ausser verschiedenen noch nicht näher untersuchten Substanzen die Base Thiacetonin (vielleicht identisch mit Zeise's Akcethin, IV. 790). Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 310).

15c. Versetzt man reines Aceton mit dem gleichen Volum *Schwefelkohlenstoff* und dem doppelten Volum *Ammoniak*flüssigkeit, so entstehen nach 10—12 Tagen grosse, gelbe Krystalle von Hydrothion-Carbothiacetonin (s. unten). Hlasiwetz (*Wien. Akad. Ber.* 1850, 171). Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 316).

16a. Mit gepulvertem *Kalk* vereinigt sich Aceton allmälig zu einer festen, beim Erhitzen im Wasserbade nur wenig Aceton ausgebenden Masse. Versetzt man mit Wasser und destillirt über freiem Feuer, so geht mit den Wasserdämpfen Xylitöl über. $2\,C^6H^6O^2 = C^{12}H^9O + 3\,HO$. Völckel (*Ann. Pharm.* 82, 63). — Lässt man Aceton einige Wochen mit gebranntem Kalk in Berührung und destillirt darauf ohne Wasserzusatz, so erhält man ein zwischen 100° und 250° übergehendes Destillat, aus welchem bei 129° siedendes Mesityloxyd und eine zwischen 210° und 230° siedende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit abgeschieden werden kann. Letztere ist nicht Xylitöl, sondern wahrscheinlich

Phoron. Hält 77,6 — 78,0 Proc. C und 9,8 — 10,2 H (Rechn. für $C^{18}H^{14}O^2$ = 78,3 C und 10,2 H). FITTIG (*Ann. Pharm.* 110, 32). Man vergl. Mesitylenbihydrat VI. 695.

Zu 18. Trägt man *Natrium* in völlig wasserfreies Aceton ein, so scheidet sich anfangs unter starker Erhitzung aber ohne Wasserstoffentwicklung gelatinöses Natronhydrat ab, dann aber wird die Masse breiförmig und liefert bei der Destillation zwei Flüssigkeitsschichten, eine untere farblose wässrige, welche sich bald in einen Krystallbrei von Pinakon (siehe unten) verwandelt, und ein aufschwimmendes gelbliches, nach Pfeffermünze riechendes Oel, wahrscheinlich ein Gemenge von Mesityloxyd und Phoron. FITTIG (*Ann. Pharm.* 110, 25). STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 277).

19. Beim Erwärmen mit einer Mischung von wässriger *Blausäure und Salzsäure* entsteht ein Gemenge von Salmiak und Acetonsäure (siehe unten). STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 320). — 20. Bei gelindem Erwärmen einer Mischung von Aceton und wässrigem *Ammoniak* mit *Zink* wird Propylalkohol (etwa 1/15 der theoretischen Ausbeute) gebildet. LORIN (*Compt. rend.* 56, 845).

Verbindungen. Mit gepulvertem *Chlorcalcium* bildet das Aceton eine breiige Masse, die unter Erwärmung rasch trocken wird, bei 100° nur Spuren einer ätherartig riechenden Flüssigkeit entweichen lässt, aber auf Zusatz von Wasser schon bei 80—83° Aceton ausgibt. HLASIWETZ (*Wien. Akad. Ber.* 1850, 171).

Mit *zweifach-schwefligsaurem* Ammoniak. $NH^4O, C^6H^6O^2, 2\,SO^2 + Aq$. — Scheidet sich beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak mit Aceton bis zur bleibenden Trübung in silberglänzenden, dem Cholesterin ähnlichen Blättchen ab. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Löst sich in Wasser und Weingeist, nicht in Vinäther. Hält 10,99 Proc. NH^3 und 40,13 SO^2 (Rechn. 10,83 NH^3 und 40,77 SO^2). STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 307).

Mit *zweifach-schwefligsaurem Kali.* $KO, C^6H^6O^2, 2\,SO^2$. — Wird beim Schütteln von Aceton mit einer concentrirten wässrigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali erhalten. Gleicht der Natronverbindung. Hält 27,21 Proc. KO (Rechn. 27,81 KO). LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 93, 238).

Mit *zweifach-schwefligsaurem Natron.* — Aceton löst sich in concentrirtem wässrigem zweifach-schwefligsaurem Natron unter bedeutender Erwärmung. Beim Erkalten krystallisiren Blättchen der Verbindung. Diese geben beim Erhitzen für sich brenzliche Producte aus, während beim Destilliren mit kohlensaurem Natron reines Aceton übergeht. Sie lösen sich ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Weingeist. LIMPRICHT.

			LIMPRICHT
6 C	36	22,2	21,3
7 H	7	4,3	4,1
3 O	24	14,8	—
2 SO^2	64	39,6	39,7
NaO	31	19,1	19,2
$NaO, C^6H^6O^2, 2\,SO^2 + Aq$	162	100,00	

Anhang zum Aceton.

Mesitylen. $C^6H^4 = C^{12}H^8 = C^{18}H^{12}$. (IV. 793.)

Man vergl. VI, 692. Ferner über Mesitylen-Schwefelsäure VI. 697, über Tribrommesitylen VI, 699, über Nitromesitylen und Binitromesitylen VI, 700, über Trinitromesitylen VI, 701, über Nitromesidin VI, 707.

Mesitäther oder Mesityloxyd. $C^6H^5O = C^{12}H^{10}O^2$. (IV. 795.)

Findet sich in dem bei Destillation des Buchenholztheers zuerst übergehenden, auf Wasser schwimmenden Oele. Völckel (*Ann. Pharm.* 86, 331).

Lässt man gebrannten Kalk längere Zeit mit Aceton in Berührung und destillirt darauf, so ist der bei 131° siedende Antheil des Destillats reiner Mesitäther. — Spec. Gew. 0,848 bei 23°. Dampfdichte 3,67. Siedepunkt 131°. — Löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Vinäther nach allen Verhältnissen. — Bei Einwirkung von Chlor entsteht ein schweres Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar ist und 45,4 Proc. Cl hielt (Rechn. für C^6H^4ClO = 42,5 Proc. Cl). Concentrirte Salpetersäure verwandelt den Mesitäther unter starker Erwärmung in ein braunes, zähes Harz, welches sich nicht in Wasser, aber in Weingeist löst. Fittig (*Ann. Pharm.* 110, 32).

Essigbrenzöl oder Dumasin. (IV. 796.)

Fittig (*Ann. Pharm.* 110, 21) bestätigt die von Heintz aufgestellte Formel $C^{12}H^{10}O^2$. Er fand 73,7—74,3 Proc. C und 11,0—11,1 Proc. H.

Zersetzungen. Bei Destillation mit *Braunstein und Salzsäure* wird ein farbloses, bei 150—155° siedendes Oel erhalten, welches 43,2 Proc. C, 5,4 H und 41,7 Cl hält (Rechn. für $C^{12}Cl^2H^8O^2 = 43{,}1$ C, 4,8 H und 42,5 Cl). Fittig. Concentrirte *Salpetersäure* verwandelt in Oxalsäure. Fittig.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*, aber in jedem Verhältniss in *Weingeist.* Fittig.

Mit *zweifach-schwefligsaurem Natron.* — Schüttelt man Dumasin anhaltend mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, so erstarrt es vollständig zu einer Krystallmasse. Hält 28,8 Proc. C und 5,92 H (Rechn. für $C^{12}H^{10}O^2 + NaO, HO, 2SO^2 + 4Aq$ = 30,2 C und 6,3 H). Fittig.

* Bromaceton. $C^6BrH^5O^2$. (IV. 797.)

A. Riche (1859). *Compt. rend.* 49, 176; *Ann. Pharm.* 112, 321.

Einfach-gebromtes Aceton.

Wird in ähnlicher Weise wie Chloraceton (siehe unten) erhalten. — Farblose Flüssigkeit. Kocht zwischen 140 und 150°. Reizt die Augen ungemein heftig. Bräunt sich schon nach wenigen Augenblicken, Riche. — Versetzt man Aceton mit der zur Bildung von Bromaceton nicht hinreichenden Menge Brom und fügt dann Wasser hinzu, so scheidet sich ein farbloses, rasch sich zersetzendes Oel ab. Hält 53,3 — 54,5 Proc. Br (Rechn. 58 Br). E. Mulder (*J. pr. Chem.* 91, 475).

* Quadribromaceton. $C^6Br^4H^2O^2$. (IV. 797.)

E. Mulder (1864). *J. pr. Chem.* 91, 475.

Vierfach-gebromtes Aceton.

Versetzt man 1 Th. stark erkältetes Aceton mit 10 Th. Brom, wäscht das Product nach 2 Tagen mit Wasser, löst es darauf in wässrigem Weingeist und fügt Wasser zur Lösung, so scheidet sich ein Krystallgemenge von Quadri-

und Quinti-Bromaceton ab, und aus der überstehenden Flüssigkeit krystallisiren allmälig Säulen und Tafeln von reinem Quadribromaceton-Hydrat = $C^6Br^4H^2O^2 + 4$ Aq. Dieses schmilzt bei 42—43° und verwandelt sich noch unter 100° untcr Verlust des Wassers in eine Flüssigkeit. Es zersetzt sich innerhalb weniger Tage unter Entstehung eines Sublimats langer, farbloser Nadeln. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Vinäther. Vitriolöl und Salpetersäure zersetzen erst in der Wärme. Hält 7,93 Proc. C, 2,39 H und 71,46 Br. (Rechn. für $C^6Br^4H^2O^2 + 4$ Aq = 8,07 C, 2,24 H und 71,74 Br). E. Mulder.

* Quintibromaceton. $C^6Br^5HO^2$. (IV. 797.)

E. Mulder (1864). *J. pr. Chem.* 91, 476.

Fünffach-gebromtes Aceton.

Fügt man zu 1 Th. Aceton allmälig fast 12 Th. Brom, löst den entstehenden dunkelrothen Syrup in Weingeist und versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich bald ein Oel ab, und aus der davon getrennten Flüssigkeit krystallisiren farblose Nadeln von Quintibromaceton, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden. Schmelzen bei ungefähr 75°. Lösen sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Vinäther. Halten 7,97 Proc. C, 0,33 H und 88,55 Br. (Rechn. 7,94 C, 0,22 H und 88,29 Br). E. Mulder.

* Chloraceton. $C^6ClH^5O^2$. (IV. 798.)

A. Riche (1859). *Compt. rend.* 49, 176; *Bull. soc. chim.* 1859, Avril 15; *Ann. Pharm.* 112, 321.

Einfach-gechlortes Aceton.

Darstellung. Leitet man durch eine Mischung von Aceton und wässriger Salzsäure den durch drei Bunsen'sche Elemente erzeugten elektrischen Strom, so scheidet sich unter starker Erhitzung der Flüssigkeit und reichlicher Entwicklung von Wasserstoff ein Oel ab, dessen Menge nach 18—24 Stunden nicht mehr zunimmt. Man wäscht, trocknet und sammelt bei fractionirter Destillation das bei 117° Uebergehende.

Eigenschaften. Farblose, klare Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,14 bei 14°. Dampfdichte 3,40. Kocht bei 117°. Riecht stechend und reizt zu Thränen.

			Riche, Mittel
6 C	36,0	38,22	38,31
5 H	5,0	5,40	5,42
2 O	16,0	17,46	—
Cl	35,5	38,92	38,61
$C^6ClH^5O^2$	92,5	100,00	

Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Vinäther. Kaltes Vitriolöl löst unzersetzt. Riche.

Borsche und Fittig (*Ann. Pharm.* 133, 112) vermuthen, dass die hier beschriebene Verbindung nicht einfach-gechlortes Aceton, sondern das isomere Epichlorhydrin (s. unten) sei.

Bichloraceton oder Mesitchloral. $C^6Cl^2H^4O^2$. (IV. 798.)

Bildung und Darstellung. Zu 1. Man behandelt Aceton in der Kälte so lange mit trocknem Chlorgas, bis es eine gelblichgrüne Farbe angenommen hat, erhitzt darauf, ohne mit Wasser zu waschen, zur Austreibung der gebildeten Salzsäure einige Stunden am umgekehrten Liebig'schen Kühler zum

Sieden und reinigt das Product durch mehrmalige fractionirte Destillation. Borsche und Fittig (*Ann. Pharm.* 133, 111). — 2. Trägt man in eine Mischung von Aceton mit dem doppelten Volum concentrirter Salzsäure, die vorher mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt wurde, gepulvertes chlorsaures Kali in kleinen Portionen ein, so scheidet sich Bichloraceton als schweres Oel ab. Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 301).

Eigenschaften. Farbloses, wasserhelles Oel. Spec. Gew. 1,236 bei 21°. Dampfdichte 4,32. Fittig (*Ann. Pharm.* 110, 40). Siedet bei 116°,5, Städeler, bei 120°, Fittig und Borsche. Riecht angenehm ätherartig (der von Kane (vergl. IV, 798) und Anderen beobachtete durchdringende, heftig reizende Geruch rührt von einer Verunreinigung her und verschwindet bei öfters wiederholter Destillation vollständig). Borsche und Fittig.

Zersetzungen. 1. Beim Erwärmen mit *Fünffach-Chlorphosphor* entsteht Zweifach-Chlorbichloraceton, $C^6Cl^2H^4Cl^2$. Borsche und Fittig. — 2. *Weingeistiges Jodkalium* zersetzt schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, unter Abscheidung von Chlorkalium und Bildung eines schweren, schwarzen, nicht rein zu erhaltenden Oels, welches sich bei Behandlung mit wässrigen Alkalien oder Ammoniak in Jodoform verwandelt. Borsche und Fittig.

Verbindungen. Das Bichloraceton löst sich nicht in Wasser, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Weingeist und Vinäther. Fittig.

Mit *zweifach-schwefligsaurem Natron.* $C^6Cl^2H^4O^2 + NaO, HO, 2SO^2 + Aq.$ — Schüttelt man mit concentrirtem wässrigem zweifach-schwefligsaurem Natron, so scheiden sich aus der unter Erwärmung entstehenden klaren Flüssigkeit nach einigen Stunden farblose, perlglänzende Blättchen ab. Riechen nach Bichloraceton. Lösen sich leicht in Wasser. Halten 13,8 Proc. S und 29,3 Cl (Rechn. 13,3 S und 29,6 Cl). Fittig.

Mit *Methyloxyd.* (Methylenchloromesitat, Bouis). $C^6Cl^2H^4O^2 + 2\,C^2H^3O$. — Man behandelt käuflichen (acetonhaltigen) Holzgeist mit Chlorgas und unterbricht das Einleiten, sobald sich ein gelbes Oel abgeschieden hat. Dieses setzt nach einigen Stunden Krystalle ab, welche beim Erhitzen zu langen Nadeln sublimiren. Schmelzen bei 50° und verdampfen bei 75°. Bouis. (*N. Ann. Chim. Phys.* 21. 111).

			Bouis, Mittel
10 C	60	34,68	34,16
10 H	10	5,78	5,66
4 O	32	18,50	—
2 Cl	71	41,04	40,91
$C^{10}Cl^2H^{10}O^4$	173	100,00	

Kalte Schwefelsäure löst mit rosenrother Farbe. Salpetersäure löst ebenfalls, Chlor ist im zerstreuten Lichte ohne Wirkung, verwandelt aber im Sonnenlichte in ein erstickend riechendes Oel (Trichloraceton?). — Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Vinäther. Bouis.

* Zweifach-Chlorbichloraceton. $C^6Cl^2H^4Cl^2$. (IV. 798.)

Borsche und Fittig (1865). *Ann. Pharm.* 133, 114.

Dichloracetonchlorid. Vierfach-Chlorallylen?

Bildung und Darstellung. Man erhält ein Gemenge gleicher Atome Bichloraceton und Fünffach-Chlorphosphor in einem mit aufsteigendem Kühlrohr verbundenen Kolben so lange (etwa 2 Tage) im Sieden, bis beim Erkalten kein Fünffach-Chlorphosphor mehr herauskrystallisirt, entfernt dann den Rest des letzteren durch Waschen mit Wasser, entwässert mit Chlorcalcium und destillirt fractionirend, wobei das bei 153° Uebergehende gesammelt wird.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Spec. Gew. 1,47 bei 13°. Siedet bei 153°. Riecht eigenthümlich, nicht unangenehm.

			Borsche u. Fittig, Mittel
6 C	36	19,78	20,14
4 H	4	2,20	2,24
4 Cl	142	78,02	77,58
$C^6Cl^2H^4, Cl^2$	182	100,00	

Zersetzungen. Das Zweifach-Chlorbichloraceton brennt angezündet mit stark russender Flamme. — Beim Einwirken von trocknem *Chlor* in der Wärme und im Sonnenlicht entsteht ein weisser, aus Weingeist in feinen, schneeflockenartig vereinigten Prismen krystallisirender Körper, $C^6H^3Cl^5$, welcher wie Anderthalb-Chlorkohlenstoff riecht und schon bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossenen Gefässe in kleinen, glänzenden Tetraëdern sublimirt. — Erwärmt man mit dem vierfachen Volum käuflichen Benzols (um die Einwirkung zu mässigen) vermischtes Zweifach-Chlorbichloraceton gelinde mit *Natrium*, so entwickelt sich reines Allylengas. — Beim Behandeln mit weingeistigem *Kalihydrat* oder *Ammoniak* entsteht unter lebhafter Einwirkung und Abscheidung von Chlorkalium resp. Salmiak eine bei 115—116° siedende Flüssigkeit, *Isotrichlorpropylen*. Sie hat das spec. Gew. 1,387 bei 14°, riecht angenehm aromatisch und ist unlöslich in Wasser. Sie hält 24,66 Proc. C, 2,34 H und 73,38 Cl (Rechn. für $C^6Cl^3H^3$: 24,74 C, 2,06 H und 73,20 Cl).

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, löslich in *Weingeist.* Borsche und Fittig.

* Trichloraceton. $C^6Cl^3H^3O^2$. (IV. 798.)

J. Bouis (1847). *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 111; *J. pr. Chem.* 42, 301; *Ann. Pharm.* 64, 316; *Chem. Centr.* 1847, 815, 902.

Städeler. *Ann. Pharm.* 111, 296; *Chem. Centr.* 1859, 929; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 489.

Leitet man in käuflichen (acetonhaltigen) Holzgeist (oder besser in eine Mischung von Aceton und Holzgeist, Städeler) im zerstreuten Lichte so lange Chlorgas, bis dieses unverschluckt entweicht, so scheidet sich ein gelbes Oel ab. Dieses wird gewaschen und getrocknet. Es riecht stark und zu Thränen reizend. Es zersetzt sich an der Luft und verwandelt sich in festes Quadrichloraceton. Bouis.

			Bouis
6 C	36,0	22,29	22,25
3 H	3,0	1,85	1,89
2 O	16,0	9,92	—
3 Cl	106,5	65,94	66,15
$C^6H^3Cl^3O^2$	161,5	100,00	

Bei Behandlung von Chinasäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (vergl. unter Quintichloraceton) erhielt Städeler einmal ein Oel, welches mit Wasser ein festes krystallinisches Hydrat bildete. Dieses hielt 49,36 Proc. Cl (Rechn. für $C^6Cl^3H^3O^2 + 6Aq.$: 49,42 Cl).

* Quadrichloraceton. $C^6Cl^4H^2O^2$. (IV. 798.)

J. Bouis (1847). *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 111.

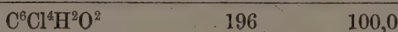
a. *Wasserhaltiges.* — Man setzt Trichloraceton in flachen Schalen der Luft aus, presst die entstehende Krystallmasse zwischen Fliesspapier und krystallisirt aus Wasser um. Grosse, weisse, perlglänzende Prismen. Schmelzen bei 35° und beginnen bei 90° unter Zersetzung zu kochen. Riechen nur schwach. Alkalien zersetzen mit Heftigkeit. Im Vacuum entweicht ein Theil des Wassers. Lösen sich leicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*.

			Bouis, Mittel
6 C	36	13,43	13,53
10 H	10	3,73	3,78
10 O	80	29,86	—
4 Cl	142	52,98	52,87
$C^6Cl^4H^2O^2 + 8HO$	268	100,00	



b. *Wasserfreies.* — Man destillirt die wasserhaltige Verbindung mit wasserfreier Phosphorsäure. Sehr flüchtige Flüssigkeit. Wird an der Luft unter Wasseraufnahme krystallinisch.

			Bouis
6 C	36	18,3	18,0
2 H	2	1,2	1,2
2 O	16	8,1	—
4 Cl	142	72,4	71,1
$C^6Cl^4H^2O^2$	196	100,0	



* Quintichloraceton. $C^6Cl^5HO^2$. (IV. 798.)

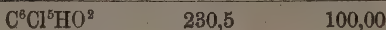
Städeler (1853). *Gött. Nachr.* 1853, 121. — *Ann. Pharm.* 111, 320; *J. pr. Chem.* 78, 152; *Chem. Centr.* 1859, 929; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 489.

Bildung. Bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf viele organische Körper, insbesondere auf Chinasäure, Citronensäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Chinon, Catechusäure, Salicylsäure, Indigo, Tyrosin, Eiweiss, Muskelfleisch.

Darstellung. Man versetzt eine in einem mit Kühlrohr verbundenen Kolben befindliche wässrige Lösung von Chinasäure mit viel chlorsaurem Kali, erhitzt zum Sieden und fügt dann concentrirte Salzsäure in solchen Portionen hinzu, dass fortwährend Chlor und chlorige Säure frei werden. Enthält das Destillat gechlortes Chinon in wesentlicher Menge, so wird es noch einmal in's Destillationsgefäss zurückgeschüttet. Wegen leicht erfolgender Explosionen ist es zweckmässig, während der Destillation die Vorlage häufig zu wechseln. Die vereinigten Destillate werden durch wiederholtes Rectificiren über Chlorcalcium concentrirt, wobei man das jedesmal sich abscheidende Oel sammelt. Ist dieses ziemlich rein, so erstarrt es, mit etwas Wasser übergossen bei — 4 bis — 5° zu einer weissen Krystallmasse von Quintichloraceton-Hydrat, die man durch Pressen zwischen kaltem Fliesspapier reinigt. Im anderen Falle schüttelt man mit eiskaltem Wasser und erwärmt die geklärte abgegossene Lösung auf 60°, worauf sich der grösste Theil des gelösten Oels abscheidet, das in der angegebenen Weise in das Hydrat verwandelt wird. — Zur Darstellung des wasserfreien Quintichloracetons werden die Krystalle in einem engen Cylinder geschmolzen. Es entstehen zwei Schichten. Man trennt die untere ölformige von der oberen wässrigen und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, bei — 20° noch nicht erstarrend. Spec. Gew. 1,6—1,7. Kocht bei 190° unzersetzt, verflüchtigt sich aber langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und destillirt leicht mit Wasserdämpfen über. Macht auf Papier vorübergehend Fettflecken. Riecht dem Chlor ähnlich und schmeckt brennend gewürzhaft.

			Städeler
6 C	36,0	15,62	15,50
H	1,0	0,43	0,50
2 O	16,0	6,94	—
5 Cl	177,5	77,01	77,09
$C^6Cl^5HO^2$	230,5	100,00	



Zersetzungen. Beim Zusammenreiben mit hydratischem *Kalk* oder *Baryt* tritt der Geruch von Chloroform auf. Wird die wässrige Lösung mit *Ammoniak* übersättigt und dann mit *Baryt* gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt aus. Die weingeistige Lösung erwärmt sich mit *weingeistigem Kali;* es scheidet sich Chlorkalium ab, gemengt mit einem schuppenförmigem Salz (bichloressigsaurem Kali?), während ameisensaures Kali gelöst bleibt.

Verbindungen. Wasser löst bei 0° etwa $^1/_{10}$ seines Volums. Die wässrige Lösung wird bei ganz gelindem Erwärmen milchig und scheidet bei 50°, sowie auf Zusatz von Kochsalz, Salmiak etc. den grösten Theil des gelösten Quintichloracetons wieder ab. Sie röthet Lackmus. In *Weingeist* und *Vinäther* löst sich Quintichloraceton in jedem Verhältniss.

Quintichloraceton-Hydrat. — Erkältet man eine Mischung von Quintichloraceton mit dem gleichen oder doppelten Maass Wasser auf 0°, so erstarrt sie zu einer weissen Krystallmasse. Geschobene vierseitige Tafeln mit Winkeln von 126° 24′ und 63° 36′, oder sechsseitige Tafeln. Schmelzen bei 15—17°. Zersetzen sich bei 50° in Quintichloraceton und Wasser.

			Städeler
6 C	36	11,90	11,60
9 H	9	2,98	3,07
10 O	80	26,44	—
5 Cl	177,5	58,68	58,38
$C^6Cl^5HO^2 + 8$ Aq.	302,5	100,00	

Mesitylunterphosphorige Säure. (IV. 798.)

Durch wiederholtes Auflösen des nach Kane's Angabe dargestellten Körpers in Wasser und Präcipitiren mit Weingeist erhielt E. Mulder (*J. pr. Chem.* 91, 472) zuletzt eine farblose Gallerte, welche nach dem Trocknen bei 100° 18,89 Proc. C, 3,62 H und 39,41 BaO hielt (Rechn. für BaO, $C^6H^6O^2, PO^3$: 18,99 C, 3,16 H und 40,3 BaO). Er betrachtet ihn daher als mesitylphosphorigsauren Baryt (phosphorigsauren Acetonbaryt, Mulder).

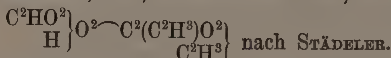
Mesityl-Schwefelsäure. (IV. 799.)

Ueber Bildung vergl. Aceton.

Zur Reindarstellung des *Kalksalzes* löst man das unmittelbar gewonnene Salz in heissem Weingeist, filtrirt vom schwefelsauren Kalk ab und fällt das weingeistige Filtrat mittelst Vinäther. Der entstehende gelatinöse Niederschlag trocknet zu einem weissen oder schwach gelblichen Pulver aus. Hält 27,8 bis 28,7 Proc. C, 4,0—4,1 H und 20,3—22,7 CaO (Rechn. für CaO, $C^6H^5O, 2\,SO^2$: 25,53 C, 3,54 H und 19,81 CaO). — Wird das Kalksalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt, so bleibt beim Verdampfen des Filtrats ein dunkelgrüner Rückstand, der aus kochendem Weingeist in grünlichen Nadeln ($CuO, C^6H^5O, 2\,SO^2 + 2\,HO$) krystallisirt. Hlasiwetz (*Wien. Akad. Ber.* 21, 225; *Chem. Centr.* 1856, 787). — Beim Destilliren des Kalksalzes mit Einfach-Schwefelkalium wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, von der ein Theil durch trocknes Chlorcalcium verschluckt wird und davon im Wasserbade wieder abdestillirt werden kann. Riecht zwiebelartig und hält 46,60—46,72 Proc. C und 11,95 H. Der nicht vom Chlorcalcium aufgenommene Theil hält nach dem Rectificiren 45,03 Proc. C, 10,67 H und 41,45 S. Beim Destilliren des Kalksalzes mit Fünffach-Schwefelkalium tritt ausser diesen Körpern noch ein gelbes zwiebelartig riechendes Oel auf, dessen Platinverbindung nach dem Trocknen bei 100° 14,24 Proc. C, 1,96 H, 16,55 S, 11,84 Cl und 55,41 Pt hält. Hlasiwetz (*Wien. Akad. Ber.* 1850, 171).

* Acetonsäure. $C^8H^8O^6$. (IV. 805.)

STÄDELER (1853). *Gött. Nachr.* 1853, 121. — *Ann. Pharm.* 111, 320; *J. pr. Chem.* 78, 152; *Chem. Centr.* 1859, 929; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 489.



Bildung und Darstellung. Man kocht eine Mischung von Aceton mit wässriger Blausäure und Salzsäure nach längerer Ruhe und verdampft darauf im Wasserbade bis zur Syrupsdicke. Der bräunliche, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand wird durch Pressen zwischen Papier von einer anhängenden braunen, sehr bitteren Substanz befreit und dann mit Vinäther behandelt, welcher den gebildeten Salmiak ungelöst lässt. Man verdampft die vinätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand erst aus Wasser, dann aus Vinäther. $C^6H^6O^2 + C^2NH + HCl + 4HO = C^8H^8O^6 + NH^3, HCl$.

Eigenschaften. Kleine, farblose, meistens kreuzförmig verwachsene Prismen. Schmelzen beim Erhitzen zu einem farblosen, krystallinisch wieder erstarrenden Oel. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Geruchlos und von stark saurem Geschmack.

			STÄDELER
8 C	48	46,15	46,00
8 H	8	7,70	7,68
6 O	48	46,15	—
$C^8H^8O^6$	104	100,00	

Zersetzungen. *Vitriolöl* ist in der Kälte ohne Einwirkung, zersetzt aber beim Erhitzen unter Bräunung und starker Gasentwicklung. — Beim Erhitzen mit *Kalihydrat* tritt Geruch nach Aceton auf. — Die mit Ammoniak gesättigte Lösung scheidet mit *salpetersaurem Silberoxyd* allmälig flockiges metallisches Silber ab.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser, Weingeist* und *Vinäther.*

Acetonsaurer Baryt. $C^8BaH^7O^6 + x$ Aq. — Man sättigt die freie Säure mit Barytwasser und verdunstet. Atlasglänzende, langfaserige Krystallmasse oder kleine, dünne Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Vinäther. Halten bei 110° getrocknet 42,74—43,40 Proc. BaO (Rechn. für $C^8BaH^7O^6$: 44,61 BaO).

Acetonsaures Zinkoxyd. $C^8ZnH^7O^6 + 2$Aq. — Man kocht die wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd, filtrirt heiss und zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus. Beim Erkalten krystallisiren farblose, mikroskopische, sechsseitige Tafeln und Prismen. Zersetzen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Verbreitung eines scharfen, an verbrennenden Weinstein erinnernden Geruchs. Lösen sich sehr schwer in Wasser, gar nicht in Weingeist und Vinäther. Halten 26,67 Proc. ZnO und 11,27 Proc. HO (Rechn. 26,39 ZnO und 11,73 HO). STÄDELER.

* Pinakon. $C^{12}H^{12}O^2$. (IV. 805.)

R. FITTIG (1859). *Ann. Pharm.* 110, 25; *J. pr. Chem.* 77, 364; *Chem. Centr.* 1859, 545; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 241; *Chem. Gaz.* 1859, 361. — *Ann. Pharm.* 114, 54.

G. STÄDELER. *Ann. Pharm.* 111, 277; *J. pr. Chem.* 78, 152; *Chem. Centr.* 1859, 929; *N. Ann. Chim. Phys.* 57 489; *Chim. pure* 2, 22.

Bildung und Darstellung. Trägt man in entwässertes Aceton so lange Natrium ein, bis eine breiförmige Masse entstanden ist und destillirt darauf, so geht erst unzersetztes Aceton über, dann aber sammeln sich bei verstärktem Feuer in der gewechselten Vorlage zwei Flüssigkeiten, eine obere gelbliche,

pfeffermünzähnlich riechende Schicht, ein Gemenge von Mesityloxyd und Phoron, und eine untere wässrige, farblose Schicht, welche getrennt in einer flachen Schale bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Man presst zwischen Papier und krystallisirt aus wenig kochendem Wasser um. FITTIG. STÄDELER.

Eigenschaften. Grosse, wasserklare quadratische Tafeln, FITTIG, oder lange Prismen, STÄDELER. Schmelzen bei 42°. FITTIG. Beginnen bei 100° unter Verlust von Wasser und fortwährender Erhöhung des Siedepunktes zu kochen. STÄDELER.

			FITTIG	STÄDELER, Mittel
12 C	72	31,86	31,68	31,62
26 H	26	11,50	11,33	11,54
16 O	128	56,64	—	—
$C^{12}H^{12}O^{2} + 14$ Aq.	226	100,00		

FITTIG betrachtete das krystallisirte Pinakon anfangs als $C^{6}H^{6}O^{2} + 6$ Aq. und nannte es *Paraceton.*

Zersetzungen. Beim Stehen über Schwefelsäure geht das Krystallwasser bis auf etwa 2 Atome fort. Der Rückstand ist noch krystallinisch. FITTIG. Bei längerem, allmälig gesteigertem Erhitzen auf 100—140° geht soviel Wasser fort, dass ein farbloses, sehr dickflüssiges, mit leuchtender Flamme brennendes Oel (wasserfreies Pinakon?) zurückbleibt, welches sich mit Wasser augenblicklich, an feuchter Luft allmälig in krystallinisches Hydrat verwandelt. STÄDELER. — *Vitriolöl* löst unter Erwärmung und Gelbfärbung. Beim Erhitzen entstehen ölige und harzähnliche Materien. STÄDELER. Verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Salzsäure lösen zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die beim Erwärmen ein Oel, Pinakolin (s. unten), abscheidet. — Behandelt man die bei 60° geschmolzenen Krystalle mit *Chlorgas*, so wird gleichfalls Pinakolin gebildet. FITTIG.

Verbindungen. Löst sich schwierig in kaltem *Wasser*, leicht in siedendem Wasser und in *Weingeist*, sehr wenig in *Vinäther.* FITTIG.

* Pinakolin. $C^{12}H^{12}O^{2}$. (IV. 805.)

R. FITTIG (1860). *Ann. Pharm.* 114. 57.

Bildung und Darstellung. 1. Man löst Pinakon in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und destillirt. Das mit den Wasserdämpfen übergehende und sich auf dem Destillate abscheidende Oel wird gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. — 2. Man schmilzt Pinakon bei 60° und behandelt mit trocknem Chlorgas, welches kaum merklich absorbirt wird. Wird darauf etwäs stärker erwärmt, so scheidet sich ölförmiges Pinakolin ab.

Eigenschaften. Farbloses, klares, leicht bewegliches Oel von 0,7999 spec. Gew. bei 16°. Siedet bei 105°. Riecht angenehm pfeffermünzähnlich.

			FITTIG, Mittel
12 C	72	72,0	71,73
12 H	12	12,0	12,06
2 O	16	16,0	—
$C^{12}H^{12}O^{2}$	100	100,0	

Zersetzungen. Bei Behandlung mit trocknem *Chlor*gas entsteht Bichlorpinakolin. — Beim Kochen mit concentrirter *Salpetersäure* oder beim Behandeln mit einem Gemisch von Vitriolöl und Salpetersäure werden rothbraune, ölige Nitroverbindungen gebildet.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser und verbindet sich damit weder in der Kälte, noch beim Erhitzen zu krystallisirtem Pinakon. — *Weingeist* und *Vinäther* lösen in jedem Verhältniss. FITTIG.

* Bichlorpinakolin. $C^{12}Cl^2H^{10}O^2$. (IV. 805.)

Fittig (1860). *Ann. Pharm.* 114, 60.

Bildung und Darstellung. Behandelt man gut gekühltes Pinakolin im zerstreuten Lichte so lange mit Chlorgas, bis dieses nicht mehr verschluckt wird und keine Salzsänre mehr entweicht, so entsteht ein gelbes, dickes, schweres Oel, das allmälig zu langen Nadeln erstarrt.

Eigenschaften. Farblose Nadeln. Schmelzen bei 51° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die wieder zu Nadeln erstarrt. Kochen bei ungefähr 178°. Riechen sehr heftig, die Augen stark reizend.

			Fittig
12 C	72	42,6	42,9
10 H	10	5,9	6,1
2 O	16	9,5	—
2 Cl	71	42,0	42,6
$C^{12}Cl^2H^{10}O^2$	169	100,0	

Wässriges Kali ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung. — Kaltes Wasser löst gar nicht, kochendes in kleiner Menge. *Weingeist* und *Vinäther* lösen leicht. Fittig.

* Acetonin. $C^{18}H^{18}N^2$. (IV. 805.)

Städeler (1853). *Gött. Nachr.* 1853, 121; *Chem. Centr.* 1853, 433; *Chem. Gaz.* 1853, 341. — *Ann. Pharm.* 111, 308; *J. pr. Chem.* 78, 152; *Chem. Centr.* 1859, 929; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 489.

Darstellung. Leitet man in eine Mischung von Aceton und Vinäther Ammoniakgas, verdunstet nach einiger Zeit in gelinder Wärme, so bleibt ein syrupdicker Rückstand von Aceton-Ammoniak, welcher sich beim Erwärmen mit verdünntem wässrigem Kali oder bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° theilweise in Acetonin verwandelt. $3(NH^3,C^6H^6O^2) = C^{18}H^{18}N^2 + NH^3 + 6HO$. Uebersättigt man mit Oxalsäure, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit wenig kochendem Weingeist, der zweifach-oxalsaures Ammoniak ungelöst lässt, so krystallisirt beim Erkalten zweifach-oxalsaures Acetonin. Wässriges Kali fällt daraus Acetonin.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Bläut geröthetes Lackmus. Riecht urinös, schmeckt schwach bitter und brennend.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther.* Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen vorübergehend milchig.

Zweifach-oxalsaures Acetonin. — Darstellung s. oben. Farblose Prismen und rhombische Tafeln. Röthet Lackmus. Schmilzt beim Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit und verflüchtigt sich fast vollständig unter Bildung von Wasser und ölförmigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Tropfen. — Löst sich leicht in Wasser und heissem Weingeist, nicht in Vinäther.

			Städeler
22 C	132	50,38	50,00
22 H	22	8,40	8,41
2 N	28	10,69	—
10 O	80	30,53	—
$C^{18}H^{18}N^2, 2HO, C^4O^6 + 2Aq.$	262	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Acetonin. $C^{18}H^{18}N^2, HCl + PtCl^2$. — Man versetzt die wässrige Lösung des zweifach-oxalsauren Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure, etwas Weingeist und Zweifach-Chlorplatin nud krystallisirt die nach einiger Zeit sich ausscheidenden Krystallbüschel aus salzsäurehaltigem heissem

Weingeist um. Orangegelbe, glänzende, vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. Löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist und unlöslich in Vinäther. Hält 27,96 Proc. Pt (Rechn. 27,37 Pt). STÄDELER.

* Thiacetonin. $C^{18}H^{19}NS^{4}$? (IV. 805.)

STÄDELER (1853). *Gött. Nachr.* 1853, 121. — *Ann. Pharm.* 111, 311; *J. pr. Chem.* 78, 152; *Chem. Centr.* 1859, 929; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 489.

Darstellung. Behandelt man Aceton abwechselnd mit Ammoniak- und Hydrothiongas, bis von den beiden sich bildenden Flüssigkeitsschichten die untere wässrige zu einem Krystallbrei von Zweifach-Hydrothion-Ammoniak erstarrt ist, erwärmt nach einigen Tagen im Wasserbade, um letzteres auszutreiben, hebt hierauf die obere dunkel-weinrothe Oelschicht ab und übergiesst sie mit Vinäther, so scheidet sich auf tropfenweisen Zusatz von concentrirter Salzsäure zuerst eine wenig gefärbte Substanz ab, der sich dann in reichlicher Menge ein gefärbter syrupförmiger Körper beimengt. Man trennt von der überstehenden Flüssigkeit, wäscht mit Vinäther, löst den Rückstand in Wasser und verdunstet vorsichtig. Es hinterbleibt ein Gemenge einer weissen krystallinischen (salzsaures Thiacetonin) und einer gefärbten amorphen Substanz, welche letztere durch Weingeist ausgezogen wird. Da erstere im Weingeist nicht unlöslich ist, so wird durch Vinäther noch eine beträchtliche Menge derselben aus dem weingeistigen Auszuge wieder gefällt. Man löst sie in Wasser und versetzt die mässig concentrirte Lösung mit Ammoniak, worauf sie zu einem Krystallbrei erstarrt, den man mit Wasser wäscht und zwischen Papier presst.

Eigenschaften. Farblose Prismen. Schmilzt beim Erhitzen und sublimirt zu farblosen Oeltropfen, die nur theilweise krystallinisch wieder erstarren. Riecht nicht sehr unangenehm. Schmeckt schwach süsslich und zugleich etwas bitter.

Die Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt, wird aber wahrscheinlich durch die Formel $C^{18}H^{19}NS^{4}$ ausgedrückt, da die Entstehung derjenigen des Thialdins aus dem Aldehyd und des Thiobenzaldins aus dem Bittermandelöl analog ist. $3\,C^{6}H^{6}O^{2} + NH^{3} + 4\,HS = 6\,HO + C^{18}H^{19}NS^{4}$. (?)

Zersetzungen. Beim Erhitzen mit *Natronkalk* entweicht Ammoniak unter Bildung dem Chinolin ähnlich riechender, bald krystallinisch erstarrender Oeltropfen.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Weingeist* und *Vinäther.* Löst sich ferner in verdünnten *Säuren* und bildet damit krystallinische Salze.

Schwefelsaures Thiacetonin. — Weisses, schlecht krystallisirendes Salz. Löst sich schwer in Wasser, nicht in Weingeist.

Salzsaures Thiacetonin. — Perlglänzende Tafeln mit Winkeln von annähernd 78° und 102°. Verändert Lackmus nicht. Sublimirt beim Erhitzen zu Oeltropfen, die theilweise krystallinisch erstarren. Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung wird Schwefelsilber abgeschieden. Löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist, nicht in Vinäther.

Salpetersaures Thiacetonin. — Lange, farblose, vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Weingeist.

Chromsaures Thiacetonin. — Gelber, flockiger Niederschlag, der allmälig schwer und krystallinisch wird und aus salzsäurehaltigem, heissem Wasser in orangerothen Prismen krystallisirt.

Chlorplatin-salzsaures Thiacetonin. — Citrongelber, krystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen, kreuz- und sternförmig verwachsenen, dicken Prismen mit schiefen Endflächen bestehend.

Essigsaures Thiacetonin. — Krystallisirt schwierig. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. STÄDELER.

* Carbothiacetonin. $C^{20}H^{18}N^2S^4$. (IV. 805.)

Hlasiwetz (1850). *Wien. Akad. Ber.* 1850, 171; *J. pr. Chem.* 51, 355; *Ann. Pharm.* 76, 294; *Chem. Centr.* 1851, 81.

Städeler. *Gött. Nachr.* 1853, 121. — *Ann. Pharm.* 111, 316; *J. pr. Chem.* 78, 152; *Chem. Centr.* 1859, 929; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 489.

Sulfocarbaminsaures Schwefelacetonyl-Schwefelcyanacetonyl = $2(C^6H^6S)$, $C^2H^2NS^3 + 2(C^6H^6, C^2NS^2)$, Hlasiwetz.

Hydrothion-Carbothiacetonin. — Ueberlässt man ein Gemisch von gleichen Maassen Schwefelkohlenstoff und Aceton und dem doppelten Maass Ammoniakflüssigkeit 10—12 Tage der Ruhe, so schiessen grosse, gelbe, nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier opak werdende Krystalle an. Hlasiwetz. Gleichzeitig scheidet sich ein ölförmiger Körper ab. Städeler. Die Krystalle riechen nach Aceton und Schwefelkohlenstoff. Wasser löst nicht, Vinäther nur wenig, Weingeist in der Wärme zum grösseren Theile, aber unter Zersetzung. Hlasiwetz.

Nach Städeler's Berechnung:

			Hlasiwetz, Mittel
20 C	120	45,46	45,64
20 H	20	7,58	7,06
2 N	28	10,61	—
6 S	96	36,35	—
$C^{20}H^{18}N^2S^4, 2HS$	264	100,00	

Nach Hlasiwetz' Berechnung:

			Hlasiwetz, Mittel
30 C	180	45,91	45,64
26 H	26	6,63	7,06
3 N	42	10,73	—
9 S	144	36,73	—
$2(C^6H^6S), C^2H^2NS^3 + 2(C^6H^6, C^2NS^2)$	392	100,00	

Wird die weingeistige Lösung des Hydrothion-Carbothiacetonins einige Zeit gekocht, so entstehen unter Entwicklung von Kohlensäure, Ammoniak und Hydrothion farblose Krystalle. Halten 51,45 Proc. C, 9,00 H und 16,84 N. Hlasiwetz. Sind vielleicht Thiacetonin, entstehend nach der Gleichung: $C^{20}H^{18}N^2S^4, 2HS + 4HO = 2CO^2 + NH^3, 2HS + C^{18}H^{19}NS^4$. Städeler.

Beim Kochen mit *Kali* entwickelt sich Geruch nach Mesityloxyd, später Ammoniak. — Bei der trocknen Destillation wird ein weisser, krystallinischer, bitter schmeckender Körper erhalten. Hlasiwetz.

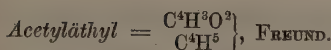
Versetzt man die weingeistige Lösung mit Zweifach-Chlorplatin, so entsteht ein bräunlich-gelber, amorpher Niederschlag, nach Städeler $C^{20}H^{18}N^2S^4$, $PtS^2 + PtCl^2$, nach Hlasiwetz $C^{30}H^{26}N^3S^9 + 3PtS^2$. Hält 22,84 Proc. C, 3,32 H, 5,48 N und 37,64 Pt (Rechn. für Städeler's Formel: 22,63 Proc. C, 3,40 H, 5,28 N und 37,19 Pt; für Hlasiwetz' Formel: 22,97 C, 3,31 H, 5,35 N und 37,64 Pt). Hlasiwetz.

Mit *Einfach-Chlorquecksilber* gibt die weingeistige Lösung eine gelblichweisse Fällung, Hlasiwetz, nach Städeler: $HgCl + 2HgS$, gemengt mit etwas salzsaurem Carbothiacetonin, nach Hlasiwetz: $C^{30}H^{26}N^3S^9, 27HgS + 18HgCl$.

* Methylaceton. $C^8H^8O^2 = C^4H^4O^2, 2C^2H^2$. (IV. 805.)

R. Fittig (1859). *Ann. Pharm.* 110, 18; *J. pr. Chem.* 77, 369; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 238; *Chem. Centr.* 1859, 538; *Chem. Gaz.* 1859, 361.

A. Freund. *Ann. Pharm.* 118, 3; *Wien. Akad. Ber.* 39, 845; *Chem. Centr.* 1860, 881; *J. pr. Chem.* 82, 214; *N. Ann. Chim. Phys.* 61, 492.


Acetyläthyl = $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}$, Freund.

Bildung und Darstellung. 1. Durch trockne Destillation essigsaurer Salze. Man unterwirft das erhaltene rohe Aceton und die auf seiner Oberfläche schwimmende braune Flüssigkeit der fractionirten Destillation und sammelt das zwischen 55° und 77° Uebergehende. Fittig. — 2. Durch Behandlung von Zinkäthyl (s. unten) mit Chloracetyl. Man lässt zu Zinkäthyl, welches sich in einer mit Schnee umgebenen und mit Kohlensäure angefüllten Retorte befindet, tropfenweise Chloracetyl fliessen, vermischt das Product nach beendeter Einwirkung mit Wasser, welches einen Theil des Methylacetons im unreinen Zustande abscheidet und gewinnt den Rest desselben durch Destillation der wässrigen Lösung als auf dem Destillat schwimmende Schicht. Hierauf schüttelt man mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, presst die entstehende Krystallmasse zwischen Fliesspapier und destillirt sie mit wässrigem kohlensaurem Kali. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wird mit Chlorcalcium versetzt, um auch den in Wasser gelösten Theil des Methylacetons abzuscheiden, die obere Schicht darauf abgehoben, sorgfältig mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und rectificirt. Freund.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Fittig. Freund. Spec. Gew. 0,838 bei 19°. Fittig. Siedet bei 75—77°, Fittig, bei 77,5—78° unter 0,7378 Met. Druck, Freund. Dampfdichte (bei 121° bestimmt) 2,5295. Riecht angenehm ätherisch an Aceton erinnernd, aber stärker. Freund. Fittig.

			Fittig	Freund, Mit.		Maass	Dichte
8 C	48	66,66	66,0	66,39	C-Dampf	8	3,3280
8 H	8	11,11	11,2	11,17	H-Gas	8	0,5544
2 O	16	22,23	—	—	O-Gas	1	1,1093
$C^8H^8O^2$	72	100,00			Methylaceton-	2	4,9917
					Dampf	1	2,4953

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* und in allen Verhältnissen in *Weingeist.*

Mit *zweifach-schwefligsaurem Natron.* $C^8H^8O^2 + NaO,HO, 2SO^2 + Aq.$, Fittig. $C^8H^8O^2, NaO, HO, 2SO^2$, Freund. — Man vermischt Methylaceton mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, presst die entstehenden Krystallblättchen zwischen Fliesspapier und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Fittig. Freund. Hält 24,56—24,78 Proc. C, 4,74—4,77 H und 14,48 Na, Freund (Rechn. für $C^8H^8O^2 + NaO, HO, 2SO^2 + Aq.$ = 25,94 C, 5,40 H und 12,43 Na). Löst sich sehr leicht in Wasser, kann aber nicht daraus umkrystallisirt werden. Fittig. Freund.

* Aethylen-Aethylidenoxyd. $C^8H^8O^4 = 2C^4H^4, O^4$. (IV. 805.)

Wurtz (1861). *Compt. rend.* 53, 378; *Chim. pure* 4, 16; *Ann. Pharm.* 120, 328; *J. pr. Chem.* 85, 582; *Chem. Centr.* 1862, 222.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt Aldehyd mit überschüssigem Glycol 8 Tage lang im Wasserbade, destillirt darauf, entwässert das unter 100° Uebergehende mittelst kohlensaurem Kali und rectificirt wiederholt.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1,002 spec. Gew. bei 0°. Kocht bei 82°,5 unter 0,7658 Meter Druck. Dampfdichte 3,103. Riecht angenehm, durchdringend.

				Maass	Dichte
8 C	48	54,54	C-Dampf	8	3,3280
8 H	8	9,09	H-Gas	8	0,5544
4 O	32	36,37	O-Gas	2	2,2186
$C^8H^8O^4$	88	100,00	Dampf der Verbindung	2	6,1010
				1	3,0505

Zersetzungen. *Salpetersäure* oxydirt lebhaft unter Bildung von Glycolsäure und Oxalsäure. — *Kali* ist ohne Einwirkung. — *Salpetersaures Silberoxyd* wird in ammoniakalischer Lösung bei 100° langsam und unvollständig reducirt. — Erhitzt man mit *Essigsäure* auf 140°, so entsteht Zweifach-Essigglycolester neben einer höchst flüchtigen, äusserst scharf schmeckenden Flüssigkeit.

Verbindungen. Löst sich in seinem 1½ fachen Volum *Wasser.* Chlorcalcium und Kali fällen es aus dieser Lösung. WURTZ.

* Biäthylenoxyd. $C^8H^8O^4 = C^4H^4O^2, C^4H^4O^2$. (IV. 805.)

WURTZ (1862). *Compt. rend.* 54, 277; *Ann. Pharm.* 122, 354; *Chem. Centr.* 1862, 760; *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 323.

Bioxyäthylen, WURTZ.

Man lässt Zweifach-Brom-Biäthylenoxyd 24 Stunden mit metallischem Quecksilber in Berührung, destillirt darauf und rectificirt das Uebergegangene über frisch geschmolzenes Kali. — Auch bei Einwirkung von Hydrothion auf Brom-Bioxyäthylen wird unter Entwicklung von Hydrobrom und Ausscheidung von Schwefel Biäthylenoxyd gebildet. — Farblose Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur zu einer bei 9° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Spec. Gew. 1,0482 bei 0°. Dampfdichte 3,10. Kocht bei 102°. Riecht schwach aber angenehm. Löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Vinäther. — Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 120° nur wenig ein. WURTZ.

			WURTZ
8 C	48	54,54	54,47
8 H	8	9,09	9,43
4 O	32	36,37	—
$C^8H^8O^4$	88	100,00	

LOURENÇO (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 288) hat bei Behandlung von Glycol mit Zweifach-Bromvine im zugeschmolzenen Rohr bei 130—160° einen Körper erhalten (man vergl. Hydrobrom-Aethylenoxyd), der sowohl in der Zusammensetzung als auch in den meisten Eigenschaften völlig mit dem Biäthylenoxyd übereinstimmt. Nur der Siedepunkt wurde 7° niedriger gefunden. LOURENÇO nennt ihn Glycoläther und hält ihn für identisch mit dem Biäthylenoxyd. — Möglicher Weise ist auch das bei 82°,5 siedende Aethylen-Aethylidenoxyd (s. dieses) mit dem Glycoläther LOURENÇO's identisch. HUS.

* Zweifach-Brom-Biäthylenoxyd. $(C^4H^4, O^2)^2Br^2$. (IV. 805.)

WURTZ (1862). *Compt. rend.* 54, 277; *Ann. Pharm.* 122, 354; *Chem. Centr.* 1862, 760; *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 321.

Brom-Bioxyäthylen, WURTZ.

Darstellung. Man vermischt gleiche Atome Aethylenoxyd und erkältetes Brom und überlässt im zugeschmolzenen und von einer Kältemischung umgebenen Glasrohr 24 Stunden der Ruhe. Die gebildete Krystallmasse wird durch Neigen des Rohrs von der sie durchtränkenden Flüssigkeit befreit und zwischen zwei porösen Platten getrocknet.

Eigenschaften. Orangegelbe bis rubinrothe Prismen. Schmelzen bei 65° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die krystallinisch wieder erstarrt und bei 95° kocht. Riechen stechend.

			WURTZ, Mittel
8 C	48	19,35	19,25
8 H	8	3,12	3,49
4 O	32	13,03	—
2 Br	160	64,50	65,16
$(C^4H^4, O^2)^2Br^2$	248	100,00	

Zersetzungen. Metallisches *Quecksilber* zersetzt zu Biäthylenoxyd und Bromquecksilber.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, löslich in *Weingeist* und *Vinäther.* WURTZ.

* Aethylglycol. C^4H^4, O^2, C^4H^5O, HO. (IV. 805.)

WURTZ. *Compt. rend.* 47, 346; *Ann. Pharm.* 108, 84.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^5, H\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Durch Behandlung von Einfach-Natriumglycol mit Jodvinafer. — Aetherische, angenehm riechende Flüssigkeit. — Bei Einwirkung von Kalium entsteht unter Wasserstoffentwicklung festes Kaliumäthylglycol, C^4H^4, O^2, C^4H^5O, KO. WURTZ.

* Biäthylglycol. $C^4H^4, O^2, (C^4H^5O)^2$. (IV. 805.)

WURTZ. *Compt. rend.* 47, 346; *Ann. Pharm.* 108, 84.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Durch Einwirkung von Jodvinafer auf Kaliumäthylglycol. — Leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,7993 spec. Gew. bei 0°. Dampfdichte (bei 212°) 4,1. Siedet bei 123°,5 unter 0,7588 Met. Druck. Riecht sehr durchdringend und angenehm ätherartig.

			WURTZ, Mittel		Maass	Dichte
12 C	72	61,0	61,05	C-Dampf	12	4,9920
14 H	14	11,9	11,95	H-Gas	14	0,9702
4 O	32	27,1	—	O-Gas	2	2,2184
$C^4H^4O^2, (C^4H^5O)^2$	118	100,0		Biäthylglycol-Dampf	2	8,1806
					1	4,0903

* Biäthylenalkohol. $(C^4H^4, O^2)^2, 2HO$. (IV. 805.)

Lourenço. *Compt. rend.* 49, 619; *Ann. Pharm.* 113, 253. — *Compt. rend.* 51, 365; *Ann. Pharm.* 117, 269; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 276.

Wurtz. *Compt. rend.* 49, 813; *Ann. Pharm.* 113, 255. — *Compt. rend.* 51, 162; *Ann. Pharm.* 117, 136; *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 330.

$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^6$ der Typentheorie.

Darstellung. 1. Man unterwirft das Product der Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Glycol (s. dieses) der fractionirten Destillation und fängt den bei 245° übergehenden Antheil gesondert auf. $3\,C^4H^6O^4 + C^4H^4Br^2 = (C^4H^4O^2)^2, 2HO + 2(C^4H^4O^2, HBr) + 2HO$. Lourenço. — 2. Beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Wasser oder Glycol im zugeschmolzenen Kolben entsteht ein Gemenge von Glycol, Bi- und Triäthylenalkohol, welche man durch fractionirte Destillation trennt. Wurtz.

Eigenschaften. Farbloses Oel. Siedet bei etwa 250°. Lourenço. Wurtz. Dampfdichte (bei 311° bestimmt) 3,70. Lourenço. Spec. Gew. 1,132 bei 0°. Schmeckt süsslich, hinterher bitter. Wurtz.

			Wurtz	Lourenço, Mit.		Maass	Dichte
8 C	48	45,28	45,08	45,16	C-Dampf	8	3,3280
10 H	10	9,43	9,42	9,57	H-Gas	10	0,6930
6 O	48	45,29	—	—	O-Gas	3	3,3276
$(C^4H^4O^2)^2, 2HO$	106	100,00			Alkohol-Dampf	2	7,3486
						1	3,6743

Bei Behandlung mit *Platinschwarz* oder *Salpetersäure* entsteht Biglycolsäure, $C^8H^6O^{10}$. Beim Erhitzen mit wässrigem *Hydriod* bildet sich Zweifach-Jodvine. — Löst sich in *Wasser, Weingeist* und *Vinäther*. Lourenço.

* Triäthylenalkohol. $(C^4H^4, O^2)^3, 2HO$. (IV. 805.)

Wurtz. *Compt. rend.* 49, 813; *Ann. Pharm.* 113, 255. — *Compt. rend.* 51, 162; *Ann. Pharm.* 117, 136; *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 333.

Lourenço. *Compt. rend.* 51, 365; *Ann. Pharm.* 117, 269; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 279.

$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^8$ der Typentheorie.

Bildet sich beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Wasser oder Glycol, Wurtz, sowie bei Behandlung von Glycol mit Zweifach-Bromvine, Lourenço. — Farblose, sehr dicke Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,138. Dampfdichte 4,86. Kocht bei 290°. Bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht Biglycoläthylensäure, $C^{12}H^{10}O^{12}$. Wurtz.

			Wurtz	Lourenço		Maass	Dichte
12 C	72	48,00	48,18	47,85	C-Dampf	12	4,9920
14 H	14	9,33	9,29	9,32	H-Gas	14	0,9702
8 O	64	42,67	—	—	O-Gas	4	4,4372
$C^{12}H^{14}O^8$	150	100,00			Alkohol-Dampf	2	10,3994
						1	5,1997

* Quadriäthylenalkohol. $(C^4H^4, O^2)^4, 2HO$. (IV. 805.)

Wurtz (1861). *Compt. rend.* 50, 1195; *Ann. Pharm.* 116, 249; *Chem. Centr.* 1860, 798.

Lourenço. *Compt. rend.* 51, 365; *Ann. Pharm.* 117, 279; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 280.

$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^{10}$ der Typentheorie.

Bildet sich beim Erhitzen von Glycol mit Zweifach-Bromvine, Lourenço, sowie bei Behandlung von Essig-Quadriäthylenester mit Baryt, Wurtz. — Farblose, dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit. Siedet über 300°, Wurtz, unter 0,025 Met. Druck bei 230°, Lourenço.

			Lourenço
16 C	96	49,46	49,25
18 H	18	9,00	9,23
10 O	80	41,54	—
$C^{16}H^{18}O^{10}$	194	100,00	

* Quintiäthylenalkohol. $(C^4H^4, O^2)^5, 2HO$. (IV. 805.)

Lourenço (1860). *Compt. rend.* 51, 365; *Ann. Pharm.* 117, 269; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 280.

$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^5\\H^2\end{matrix}\right\}O^{12}$ der Typentheorie.

Befindet sich unter den Producten der Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Glycol. — Farblose, dicke, in Wasser, Weingeist und Vináther lösliche Flüssigkeit. Siedet unter 0,025 Met. Druck bei 281°. Lourenço.

			Lourenço, Mittel
20 C	120	50,42	50,34
22 H	22	9,24	9,46
12 O	96	40,34	—
$C^{20}H^{22}O^{12}$	238	100,00	

* Sextiäthylenalkohol. $(C^4H^4, O^2)^6, 2HO$. (IV. 805.)

Lourenço (1860). *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 281.

Der unter einem Druck von 0,025 Meter bei 325° siedende Theil des Products der Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Glycol ist Sextiäthylenalkohol. Farblose, sehr dicke Flüssigkeit.

			Lourenço
24 C	144	51,06	50,87
26 H	26	9,06	9,13
14 O	112	33,98	—
$C^{24}H^{26}O^{14}$	282	100,00	

* Hydrobrom-Biäthylenoxyd. $2C^4H^4O^2, HBr$. (IV. 805.)

Lourenço (1863). *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 285.

Diäthylenglycol-Bromhydrin.

Bildung. Beim Erhitzen von Glycol mit Zweifach-Bromvine oder bei Einwirkung von Hydrobrom auf Biäthylenalkohol.

Darstellung. Siehe Hydrobrom-Aethylenoxyd.

Eigenschaften. Klare, hell ambrafarbige Flüssigkeit. Siedet bei 205°. Riecht aromatisch. Brennt mit grün gesäumter Flamme.

			LOURENÇO, Mittel
8 C	48	28,40	27,77
9 H	9	5,33	—
4 O	32	18,93	—
Br	80	47,34	—
$2\,C^4H^4O^2$, HBr	169	100,00	

Löst sich gut in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*. Wird aus der wässrigen Lösung nur sehr unvollständig durch kohlensaures Kali abgeschieden. LOURENÇO.

* Hydrobrom-Triäthylenoxyd. $3\,C^4H^4O^2$, HBr. (IV. 805.)

LOURENÇO (1863). *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 286.

Triäthylenglycol-Bromhydrin.

Bildung. Beim Erhitzen von Glycol mit Zweifach-Bromvine oder von Triäthylenalkohol mit Hydrobrom.

Darstellung. Siehe Hydrobrom-Aethylenoxyd.

Eigenschaften. Hellbräunliche, etwas zähe Flüssigkeit. Siedet etwa bei 250°, wird aber dabei theilweise zersetzt.

			LOURENÇO
12 C	72	33,80	33,88
13 H	13	6,10	5,94
6 O	48	22,40	—
Br	80	37,70	—
$3\,C^4H^4O^2$, HBr	213	100,00	

Löst sich leicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*. LOURENÇO.

* Hydrochlor-Biäthylenoxyd. $2\,C^4H^4O^2$, HCl. (IV. 805.)

LOURENÇO (1863). *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 291.

WURTZ (1863). *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 338.

Diäthylenglycol-Chlorhydrin.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Hydrochloräthylenoxyd mit Glycol. Es wird ein Gemenge von 1 At. des ersteren mit 2 At. des letzteren im zugeschmolzenen Rohr 32 Stunden auf 140° erhitzt. Darauf sättigt man das Product mit Salzsäuregas und erhitzt nochmals 12 Stunden im Wasserbade. Auf Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natron trennt sich die entstandene Flüssigkeit in zwei Schichten, in eine untere wässrige Lösung von Chlornatrium und kohlensaurem Natron und in ein obenauf schwimmendes Gemenge von *Hydrochlor-Biäthylenoxyd* mit *Hydrochlor-Tri-* und *Quadri-Aethylenoxyd*. Diese werden durch fractionirte Destillation getrennt. Das erstere geht bei 180—185°, das zweite bei 222—233° und das letzte bei 262—272° über. LAURENÇO. — 2. Durch Behandlung von Aethylenoxyd mit Salzsäuregas. Lässt man trocknes Salzsäuregas in einem erkälteten Ballon zu Aethylenoxyd treten und destillirt nach beendigter Einwirkung das Product, so geht bei 128° Hydrochlor-Aethylenoxyd, gegen 200° aber Hydrochlor-Biäthylenoxyd über. WURTZ. — 3. Durch Erhitzen eines Gemisches von Aethylenoxyd und Hydrochlor-Aethylenoxyd. $C^4H^4O^2 + C^4H^4O^2, HCl = 2\,C^4H^4O^2, HCl$. WURTZ.

Eigenschaften. Klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedet bei 180—185°, LOURENÇO, gegen 200°, WURTZ.

			LOURENÇO, Mittel	WURTZ
8 C	48	38,55	37,92	38,5
9 H	9	7,23	7,40	7,6
4 O	32	25,71	—	—
Cl	35,5	28,51	27,46	—
$2 C^4H^4O^2, HCl$	124,5	100,00		

Löst sich gut in *Wasser* und mischt sich mit *Weingeist* und *Vinäther* in allen Verhältnissen. LOURENÇO.

* Hydrochlor-Triäthylenoxyd. $3 C^4H^4O^2, HCl$. (IV. 805.)

LOURENÇO (1863). *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 292.

Darstellung siehe unter Hydrochlor-Biäthylenoxyd. — Klare, farblose, zähe Flüssigkeit. Kocht bei 222—232°. Riecht aromatisch. Brennt mit grün gesäumter Flamme. Löst sich in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*. LOURENÇO.

			LOURENÇO
12 C	72	42,73	42,04
13 H	13	7,71	8,01
6 O	48	28,49	—
Cl	35,5	21,07	—
$3 C^4H^4O^2, HCl$	168,5	100,00	

* Hydrochlor-Quadriäthylenoxyd. $4 C^4H^4O^2, HCl$. (IV. 805.)

LOURENÇO (1863). *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 293.

Darstellung siehe unter Hydrochlor-Biäthylenoxyd. — Klare, sehr zähe Flüssigkeit. Siedet bei 262—272°. Brennt mit grün gesäumter Flamme. Löst sich in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*. LOURENÇO.

			LOURENÇO
16 C	96	45,18	44,80
17 H	17	8,00	8,60
8 O	64	30,11	—
Cl	35,5	16,71	—
$4 C^4H^4O^2, HCl$	212,5	100,00	

* Essig-Biäthylenester. $(C^4H^4, O^2)^2, 2 C^4H^3O^3$. (IV. 805.)

WURTZ (1860). *Compt. rend.* 50, 1195; *N. Ann. Chim. Phys.* 69, 334; *Ann. Pharm.* 116, 249; *Chem. Centr.* 1860, 514.

Essigsäure-Diäthylenäther = $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\(C^4H^4O^2)^2\end{matrix}\right\}O^6$ der Typentheorie.

Darstellung. Beim Erhitzen eines Gemenges von Aethylenoxyd und krystallisirbarer Essigsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 100° entstehen ausser Essig-Biäthylenester auch Essig-Tri- und Quadriäthylenester. Sie werden durch fractionirte Destillation getrennt. Ersterer wird am besten rein erhalten, wenn man Aethylenoxyd mit Essig-

säureanhydrid zu gleichen Gewichtstheilen einige Tage im Wasserbade erhitzt und bei der Destillation den bei 245—251° siedenden Antheil des Products gesondert auffängt.

Eigenschaften. Farblose, bei 245—251° siedende Flüssigkeit.

			Wurtz
16 C	96	50,52	50,56
14 H	14	7,38	7,58
10 O	80	42,10	—
$C^{16}H^{14}O^{10}$	190	100,00	

Baryt zersetzt zu Biäthylenalkohol und essigsaurem Baryt. Wurtz.

* Essig-Triäthylenester. $(C^4H^4, O^2)^3, 2\,C^4H^3O^3$. (IV. 805.)

Literat. und Darstellung siehe bei Essig-Biäthylenester.

Farblose, etwa bei 300° siedende Flüssigkeit, mit Wasser, Weingeist und Vinäther in allen Verhältnissen mischbar. Baryt zerlegt in Triäthylenalkohol und Essigsäure. Wurtz.

			Wurtz
20 C	120	51,28	51,22
18 H	18	7,69	8,22
12 O	96	41,03	—
$C^{20}H^{18}O^{12}$	234	100,00	

* Essig-Quadriäthylenester. $(C^4H^4, O^2)^4, 2\,C^4H^3O^3$. (IV. 805.)

Literat. und Darstellung siehe bei Essig-Biäthylenester.

Siedet bei 300—320° und wird durch Destillation im luftverdünnten Raum farblos erhalten. Wurtz.

Verbindung. $C^8H^9ClO^2 = C^4H^4O^2, C^4H^5Cl$. (IV. 805.)

Wurtz und Frapolli (1858). *Compt. rend.* 47, 418: *Ann. Pharm.* 108, 223; *Chem. Centr.* 1858, 757.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Cl\end{matrix}$ nach Wurtz und Frapolli.

Sättigt man eine Mischung von 1 Maass Aldehyd und 2 Maass wasserfreiem Weingeist mit Salzsäuregas, so scheidet sich eine Aetherschicht ab. Siedet bei 95—98°, aber nicht ohne Zersetzung.

			Wurtz u. Frapolli
8 C	48,0	44,24	45,14
9 H	9,0	8,29	9,51
2 O	16,0	14,75	—
Cl	35,5	32,72	30,34
$C^8H^9ClO^2$	108,5	100,00	

* Aethylidenoxychlorür. $C^8H^8Cl^2O^2 = C^4H^4O^2, C^4H^4Cl^2$. (IV. 805.)

A. Lieben (1848). *Compt. rend.* 46, 662; *Ann. Pharm.* 106, 336; *J. pr. Chem.* 73, 465; *Chem. Centr.* 1858, 523.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4, Cl\\C^4H^4, Cl\end{matrix}\right\}O^2$ nach Lieben.

Bildung und Darstellung. Man behandelt erkältetes Aldehyd mit trocknem Salzsäuregas und trennt nach beendeter Einwirkung die

entstandene obere Schicht sogleich von der schwereren unteren, einer gesättigten wässrigen Salzsäure. Nach wiederholter Destillation wird das bei 116—117° siedende Product aufgefangen. $2 C^4H^4O^2 + 2 HCl = C^8H^8Cl^2O^2 + 2 HO$. — Die obere Schicht ist nach dem Behandeln mit Bleioxyd und Chorcalcium, wenn man Erwärmung derselben vermeidet, $C^{12}H^{12}Cl^2O^4$. Leitet man aber längere Zeit bei 60—80° Kohlensäure hindurch, so entweicht Aldehyd und es entsteht LIEBEN's Aethylidenoxychlorür. GEUTHER und CARTMELL (*Ann. Pharm.* 112, 13).

Eigenschaften. Klare, farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,1376 bei 12°. Dampfdichte (bei 173° bestimmt) 5,08. Siedet bei 116 bis 117°. Riecht nach Aldehyd und Salzsäure. Verändert Lackmus nicht sogleich, röthet aber rasch bei Luftzutritt.

			LIEBEN, Mittel		Maass	Dichte
8 C	48	33,57	33,44	C-Dampf	8	3,4280
8 H	8	5,59	5,79	H-Gas	8	0,5544
2 O	16	11,19	—	O-Gas	1	1,1093
2 Cl	71	49,65	49,12	Cl-Gas	2	4,9086
$C^8H^8Cl^2O^2$	143	100,00		Aethylidenoxychlorür-Dampf	2	10,0003
					1	5,0001

Ist isomer mit dem Chlorvinäther (Chloréthéral) von D'ARCET. (Vergl. unten).

Zersetzungen. Bildet unter *Wasser* eine ölige Schicht, zersetzt sich aber schon bei schwachem Erwärmen damit rasch in Salzsäure und Aldehyd. — *Fünffach-Chlorphosphor* wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, zersetzt aber im zugeschmolzenen Rohr bei 100°. LIEBEN.

* Biäthylsulfoxyd. $(C^4H^5)^2S^2O^4$. (IV. 805.)

A. v. OEFELE (1863). *Ann. Pharm.* 127, 370. — *Ann. Pharm.* 132, 86.
Diäthylsulfan, OEFELE.

Bildung und Darstellung. Man übergiesst Schwefelvinafer mit rauchender Salpetersäure, verdunstet die unter starker Selbsterhitzung entstehende Lösung auf dem Wasserbade und reinigt die beim Erkalten entstehende Krystallmasse durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Eigenschaften. Farblose, dünne, zwei- und zweigliedrige Tafeln. Nähere krystallogr. Ang. von KNOP siehe *Ann. Pharm.* 132, 89). Schmilzt bei 70° und erstarrt erst bei 50° wieder. Sublimirt schon unter 100°, siedet und destillirt bei 248°.

			OEFELE
8 C	48	39,4	39,7
10 H	10	8,2	8,3
2 S	32	26,2	26,1
4 O	32	26,2	—
$(C^4H^5)^2S^2O^4$	122	100,0	

Zersetzungen. Bei Behandlung mit *Zink und verdünnter Salpetersäure* erfolgt Reduction zu Schwefelvinafer.

Verbindungen. Löst sich in 6,4 Th. *Wasser* von 16°, leicht auch in *Weingeist.* OEFELE.

* Triäthylsulfoxyd. $2\,C^4H^5S, C^4H^5O = (C^4H^5)^3S^2, O$. (IV. 805.)

A. v. OEFELE (1864). *Ann. Pharm.* 132, 84.

Triäthylsulfinoxyd, OEFELE.

Behandelt man Jod-Triäthylsulfür in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird Jodsilber abgeschieden, und das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen, zuletzt im Vacuum, Krystalle von *Triäthylsulfoxydhydrat.* Diese bläuen geröthetes Lackmus stark, zerfliessen äusserst rasch an der Luft und zersetzen sich beim Erhitzen unter Ausgabe stinkender, nach Schwefelvinafer riechender Dämpfe. Durch Sättigen mit Säuren erhält man die Salze des Triäthylsulfoxyds, von denen das schwefelsaure und das oxalsaure Salz wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser nur schwer krystallisirt zu erhalten sind. OEFELE.

* Jod-Triäthylsulfür. $2\,C^4H^5S, C^4H^5J = (C^4H^5)^3S^2, J$. (IV. 805.)

A. v. OEFELE (1864). *Ann. Pharm.* 132, 82.

Triäthylsulfinjodür, OEFELE.

Bildung und Darstellung. 1. Man kocht ein Gemenge von 2 At. Schwefelvinafer und 1 At. Jodvinafer einige Stunden in einer mit aufsteigendem Kühlrohr verbundenen Retorte. Die beim Erkalten sich absetzende Krystallmasse wird zwischen Fliesspapier gepresst und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt. — 2. Destillirt man weingeistiges Einfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Jodvinafer und versetzt das Destillat mit Wasser, so entstehen drei Flüssigkeitsschichten, deren untere nach längerem Stehen eine reichliche Krystallisation der Verbindung absetzt.

Eigenschaften. Farblose, dünne Blättchen. Ohne Geruch, aber von widrigem Geschmack.

			OEFELE, Mittel
12 C	72	29,3	29,3
15 H	15	6,1	6,35
2 S	32	13,0	13,6
J	127	51,6	52,2
$(C^4H^5)^3S^2J$	246	100,0	

Zersetzungen. Beim *Umkrystallisiren* findet partielle Zersetzung in Jodvinafer Statt. — Beim *Erhitzen* erfolgt Zerlegung unter Ausgabe von Schwefelvinafer und Jod. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus der wässrigen Lösung Jodsilber unter Bildung von salpetersaurem Triäthylsulfoxyd.

Verbindungen. Wasser und *Weingeist* lösen leicht, *Chloroform* schwieriger, Vinäther gar nicht. OEFELE.

* Chlor-Triäthylsulfür. $2\,C^4H^5S, C^4H^5J = (C^4H^5)^3S^2, Cl$. (IV. 805.)

A. v. OEFELE (1864). *Ann. Pharm.* 132, 85.

Triäthylsulfinchlorür, OEFELE.

Das durch Sättigen des Triäthylsulfoxydhydrats mit Salzsäure darzustellende Chlor-Triäthylsulfür ist nur schwer krystallisirt zu erhalten und sehr zerfliesslich.

Chlorplatin-Chlortriäthylsulfür. — Die mit Zweifach-Chlorplatin versetzte verdünnte, wässrige Lösung des Chlor-Triäthylsulfürs gibt beim Verdunsten zolllange, dunkel rothgelbe Prismen, welche sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen.

			OEFELE
12 C	72	22,2	21,9
15 H	15	4,6	4,9
2 S	32	9,9	—
3 Cl	106,5	32,9	—
Pt	98,5	30,4	30,1
$(C^4H^5)^3S^2Cl, PtCl^2$	324	100,0	

* Biäthylensulfür. $C^4H^4S^2$ oder $C^8H^8S^4 = (C^4H^4)^2S^4$. (IV. 805.)

A. HUSEMANN (1862). *Gött. Nachr.* 1862, 318 und 498; *Ann. Pharm.* 126, 280; *Chem. Centr.* 1862, 497 und 505.

J. M. CRAFTS (1862). *Compt. rend.* 54, 1277; *Ann. Pharm.* 124, 110; *J. pr. Chem.* 86, 429; *Chem. Centr.* 1862, 490. — *Ann. Pharm.* 125, 123 und 128, 222.

Schwefeläthylen = $C^4H^4S^2$, CRAFTS.

Bildung. 1. Durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff-Schwefelvine mit Zweifach-Bromvine bei 150°. $C^4H^4S^2, 2CS^2 + C^4H^4Br^2 = (C^4H^4)^2S^4 + C^2S^2Br^2$. HUSEMANN. — 2. Durch Erhitzen von trocknem Schwefelquecksilber-Schwefelvine (erhalten durch Ausfällen von weingeistigem Hydrothion-Schwefelvine mittelst Einfach-Chlorquecksilber) mit Zweifach-Bromvine. $C^4H^4S^2, 2HgS + C^4H^4Br^2 = (C^4H^4)^2S^4 + 2HgBr$. HUSEMANN. — 3. Aus dem durch Einwirkung von Zweifach-Bromvine (oder Zweifach-Chlorvine, HUSEMANN) auf weingeistiges Einfach-Schwefelnatrium entstehenden amorphen (brom- oder chlorhaltigen) Zweifach-Schwefelvine entweder durch längeres Erhitzen für sich bei 160° oder mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr bei 160—170°. HUSEMANN. CRAFTS.

Darstellung. 1. Man erhitzt trocknes Schwefelkohlenstoff-Schwefelvine mit Zweifach-Bromvine in einer in ein Oelbad eingesenkten und mit langem aufsteigendem Kühlrohr verbundenen Retorte so lange auf 150°, bis sich am Ende des Kühlrohrs keine Nebel von Hydrobrom und Hydrothion mehr erzeugen und destillirt darauf das gebildete Biäthylensulfür im Wasserstoffstrome über. In der Retorte bleibt ein sehr beträchtlicher kohliger Rückstand. Das in der Vorlage und im Retortenhals krystallinisch erstarrende Destillat wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. HUSEMANN. — 2. Der durch Schütteln von weingeistigen Schwefelnatrium mit Zweifach-Bromvine (oder Zweifach-Chlorvine, HUSEMANN) entstehende weisse, amorphe Niederschlag wird in einem Strome von Luft oder Kohlensäure in einer im Oelbade stehenden Retorte auf 160—200° erhitzt und das überdestillirende Product von einem anhängenden gelblichen Oele durch Waschen mit Vinäther gereinigt. CRAFTS.

Eigenschaften. Weisse, glänzende Nadeln und Blättchen oder (bei langsamer Bildung) dicke, harte, glasglänzende, zwei- und eingliedrige Prismen mit stark spiegelnden Flächen. HUSEMANN. CRAFTS. (Genauere krystallogr. Angaben von FRIEDEL siehe *Ann. Pharm.* 124, 112). Schon bei

gewöhnlicher Temperatur flüchtig, bei 56° lebhaft zu scharfen, stark lichtbrechenden Krystallen sublimirend. Dampfdichte 4,280. HUSEMANN. Schmilzt bei 111°, HUSEMANN, erstarrt bei 112°, CRAFTS. Destillirt bei 199 — 200°, CRAFTS, ungefähr bei 200°, HUSEMANN. Riecht stark aber nicht eben unangenehm. HUSEMANN.

			HUSEMANN, Mittel		Maass	Dichte
8 C	48	40,00	40,14	C-Dampf	8	3,3280
8 H	8	6,67	6,74	H-Gas	8	0,5544
4 S	64	53,33	53,71	S-Dampf	2	4,4372
$C^8H^8S^4$	120	100,00		Biäthylensulfür-	2	8,3196
				Dampf	1	4,1598

Zersetzungen. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Biäthylensulfür unter vorübergehender blutrother Färbung und starker Erwärmung in Biäthylensulfoxyd. HUSEMANN. CRAFTS. Salzsäure ist ohne Wirkung. HUSEMANN.

Verbindungen. Das Biäthylensulfür löst sich in *Wasser* nur in sehr geringer Menge, besonders gut aber in *Schwefelkohlenstoff*, gut auch in *Chloroform*, *Weingeist*, *Vinäther* und *Benzol*. Es verbindet sich direct mit *Jod*, *Brom* und *Chlor*, sowie mit verschiedenen *Jod-*, *Brom-* und *Chlorsalzen* und *salpetersaurem Silberoxyd*, indirect auch mit *Sauerstoff*. HUSEMANN.

Jodquecksilber-Biäthylensulfür. $C^8H^8S^4$, 2 HgJ. — Scheidet sich beim Vermischen von Einfach-Jodquecksilber und Biäthylensulfür in heisser, weingeistiger Lösung sogleich in kleinen, glänzenden, stark lichtbrechenden Flitterchen und Blättchen aus, die aus kochendem Weingeist bei sehr langsamem Erkalten in äusserst scharfen, mikroskopischen, rhombischen Krystallen anschiessen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Weingeist. Halten im Mittel 43,94 Proc. J und 35,24 Proc. Hg (Rechn. 44,25 J und 34,84 Hg). HUSEMANN.

Bromquecksilber-Biäthylensulfür. $C^8H^8S^4$, 2 HgBr. — Darstellung ähnlich derjenigen der vorstehenden Verbindung. — Kleine, weiche, seideglänzende Blättchen und Flittern. Fast gar nicht in Wasser, in heissem Weingeist nur sehr wenig löslich. HUSEMANN.

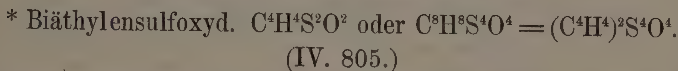
Chlorquecksilber-Biäthylensulfür. $C^8H^8S^4$, 2 HgCl. — Darstellung wie bei beiden vorhergehenden Verbindungen. — Weisses, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln bestehendes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen in Einfach-Chlorquecksilber, Biäthylensulfür und andere unangenehm riechende Producte. Kali zerlegt zu Chlorkalium, Quecksilberoxyd und Biäthylensulfür. Rauchende Salpetersäure wirkt erst bei Siedhitze ein unter Bildung von Biäthylensulfoxyd. Löst sich kaum in Wasser und nur wenig in kochendem Weingeist. HUSEMANN.

Salpetersaures Silberoxyd-Biäthylensulfür. 3 $C^8H^8S^4$, 4 $NAgO^6$. — Scheidet sich beim Zusammenbringen der Bestandtheile in weingeistiger Lösung als weisser, aus feinen Flittern bestehender Niederschlag aus. Löst sich schwer in absolutem, viel besser in heissem,

verdünntem Weingeist, und aus der erkaltenden Lösung krystallisiren kleine, weisse, zwei- und eingliedrige Prismen, seltner Tafeln. Schwärzt sich im Lichte und zersetzt sich beim Erwärmen auf 140°, ohne zu verpuffen (vergl. die isomere Verbindung des Schwefeläthylidens). Salzsäure und Kali zerlegen unter Freiwerden von Biäthylensulfür. Hält 18,97 Proc. S und im Mittel 41,28 Ag (Rechn. 18,46 S und 41,54 Ag). HUSEMANN.

Chlorgold - Biäthylensulfür. $C^8H^8S^4, 2\,AuCl^3$. — Zinnoberrother, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Weingeist, daraus beim Erkalten als rothes Krystallpulver niederfallend. HUSEMANN.

Chlorplatin - Biäthylensulfür. $C^8H^8S^4, 2\,PtCl^2$. — Hell orangefarbenes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Weingeist. HUSEMANN.



* Biäthylensulfoxyd. $C^4H^4S^2O^2$ oder $C^8H^8S^4O^4 = (C^4H^4)^2S^4O^4$. (IV. 805.)

A. HUSEMANN (1862). *Literat. siehe Biäthylensulfür.*

M. CRAFTS (1862). *Compt. rend.* 54, 1277 und 55, 332; *Ann. Pharm.* 124, 110 und 125, 123.

Sulfäthylenoxyd.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von Biäthylensulfür mit rauchender Salpetersäure. $C^8H^8S^4 + 2NO^5 = C^8H^8S^4O^4 + 2NO^3$. HUSEMANN. CRAFTS. Das Biäthylensulfür löst sich in rauchender Salpetersäure unter starker Erhitzung, vorübergehender blutrother Färbung und massenhafter Entwicklung von salpetriger Säure. Die farblose Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser reingt. — 2. Durch Behandlung von Brom- oder Chlorbiäthylensulfür mit Wasser, Weingeist oder wässrigen Alkalien. $C^8H^8S^4Br^4 + 4\,HO = C^8H^8S^4O^4 + 4\,HBr$, HUSEMANN. CRAFTS.

Eigenschaften. Kleine, farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende, äusserst scharfe Rhomboëder. Bei raschem Erkalten der sehr concentrirten wässrigen Lösung auch in langen weissen Prismen anschiessend. Wirkt nicht auf Lackmus. Geruchlos. HUSEMANN.

			HUSEMANN, Mittel
8 C	48	31,57	31,49
8 H	8	5,26	5,40
4 S	64	42,11	42,32
4 O	32	21,06	—
$C^8H^8S^4O^4$	152	100,00	

Zersetzungen. Schwärzt sich beim *Erhitzen*, ohne zu schmelzen, und gibt unangenehm riechende Zersetzungsproducte aus. — *Brom* fällt ein gelbliches, in vielem Wasser lösliches Brom-Substitutionsproduct. — Leitet man *Chlor*gas in die wässrige Lösung des Biäthylensulfoxyds, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von *Zweifach-gechlortem Biäthylensulfoxyd*, welcher aus büschlig vereinigten, mikroskopischen Nadeln besteht. Färbt sich beim Erhitzen

dunkler und schmilzt unter vollständiger Zersetzung. Löst sich nur sehr wenig in Weingeist, etwas besser in Wasser. Hält 21,75 Proc. C, 2,85 H und 31,53 Cl (Rechn. 21,72 C, 2,71 H und 32,12 Cl). HUSEMANN.

Verbindungen. Leicht löslich in *Wasser*, sehr schwer löslich in *Weingeist* und *Vinäther*. HUSEMANN. CRAFTS.

* Höchstes Oxydationsproduct des Biäthylensulfürs $C^4H^4S^2O^4$ oder $C^8H^8S^4O^8$. (IV. 805.)

CRAFTS (1862). *Compt. rend.* 55, 332; *Ann. Pharm.* 125, 123.

Erhitzt man Biäthylensulfür mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf 150°, so scheiden sich kleine Krystallgruppen aus, deren Menge sich beim Erkalten nach Zusatz von Wasser noch etwas vermehrt. Beim Umkrystallisiren aus sehr concentrirter Salpetersäure erhält man kleine, mikroskopische Prismen mit stumpfen Zuspitzungen an den Enden, welche die angegebene Zusammensetzung zeigen. Sie sind in Wasser vollständig unlöslich, aber löslich in sehr starker Salpetersäure und daraus durch Wasser fällbar. Auch wässriges Kali löst, verwandelt aber, wie es scheint in einen anderen, schwach sauren Körper, denn auf Zusatz von Säure zu der kalischen Lösung findet keine Fällung Statt. CRAFTS.

* Jod-Biäthylensulfür. $C^4H^4S^2J^2$ oder $C^8H^8S^4J^4 = (C^4H^4)^2S^4J^4$. (IV. 805.)

A. HUSEMANN (1862). Lit. s. Biäthylensulfür.

Diäthylensulfojodür.

Bildung und Darstellung. Man versetzt eine gesättigte Auflösung von Biäthylensulfür in Vinäther, Weingeist oder Schwefelkohlenstoff mit Jod und wäscht die nach kurzer Zeit sich ausscheidenden Krystalle mit etwas Vinäther.

Eigenschaften. Lange, bei durchfallendem Lichte roth, bei auffallendem aber eisenschwarz erscheinende, stark metallglänzende, zwei- und eingliedrige Nadeln. Luftbeständig. Schmelzen bei 132° bis 133°. Halten 80,14 — 80,22 Proc. J und 10,03 S (Rechn. 80,89 J und 10,19 S).

Zersetzungen. Beim *Erwärmen* entweicht schon unter 100° Jod, und über 133° tritt völlige Zersetzung ein. — Schüttelt man die weingeistige Lösung mit metallischem *Quecksilber*, so entsteht Jodquecksilber-Biäthylensulfür. Versetzt man die weingeistige Lösung mit in Weingeist gelöstem *Einfach-Jodquecksilber*, so scheidet sich sofort die nämliche Verbindung unter Freiwerden von Jod ab.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, gut löslich in kochendem *Weingeist* und *Vinäther*. HUSEMANN.

* Brom-Biäthylensulfür. $C^4H^4S^2Br^2$ oder $C^8H^8S^4Br^4 = (C^4H^4)^2S^4Br^4$. (IV. 805.)

A. HUSEMANN (1862). Lit. s. Diäthylensulfür.
J. M. CRAFTS (1862). *Compt. rend.* 54, 1277.

Diäthylensulfobromür.

Bildung. Beim Zusammentreffen von trocknem oder gelöstem Biäthylensulfür mit Brom. HUSEMANN. CRAFTS.

Darstellung. Man versetzt eine Auflösung von Biäthylensulfür in völlig entwässertem Schwefelkohlenstoff oder Vinäther so lange mit trocknem Brom, bis keine Ausfällung mehr erfolgt, wäscht den entstandenen Niederschlag möglichst rasch mit einer der genannten Flüssigkeiten und trocknet ihn über Schwefelsäure. HUSEMANN.

Eigenschaften. Amorphes, citronengelbes Pulver.

			HUSEMANN, Mittel
8 C	48	10,91	10,89
8 H	8	1,82	1,93
4 S	64	14,54	14,82
4 Br	320	72,73	72,22
$C^8H^8S^4Br^4$	440	100,00	

Zersetzungen. Das Brom-Biäthylensulfür stösst an feuchter Luft fortwährend Dämpfe von Hydrobrom aus und verwandelt sich bald in weisse Krystalle von Biäthylensulfoxyd. Kochendes *Wasser* oder *Weingeist*, sowie *wässrige Alkalien* bewirken die Umsetzung augenblicklich. $C^8H^8S^4Br^4 + 4HO = C^8H^8S^4O^4 + 4HBr$. HUSEMANN. CRAFTS. — Beim *Erwärmen* entweicht schon bei 70° Brom. Bei 96° tritt Schmelzung ein unter schäumender Entwicklung von Hydrobrom. HUSEMANN. — Leitet man zu in Vinäther suspendirtem Brom-Biäthylensulfür trocknes *Ammoniak*gas, so tritt anfangs blutrothe Färbung, später völlige Entfärbung ein. Es entsteht Hydrobrom-Ammoniak und ein gelblicher, amorpher, wie Acetamid riechender Körper. HUSEMANN.

*Chlor-Biäthylensulfür. $C^4H^4S^2Cl^2$ oder $(C^4H^4)^2S^4Cl^4$. (IV. 805.)

A. HUSEMANN (1862). Lit. s. Biäthylensulfür.

Diäthylensulfochlorür.

Scheidet sich beim Einleiten von trocknem Chlorgas in eine Auflösung des Biäthylensulfürs in sorgfältig entwässertem Schwefelkohlenstoff als weisses Pulver aus, zersetzt sich aber an der Luft so rasch zu Biäthylensulfoxyd und Salzsäure, dass keine Analyse auszuführen ist. HUSEMANN.

Acetal. $C^{12}H^{14}O^4$. (IV. 805.)

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$ nach WURTZ, $C^4H^4O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5O\\C^4H^5O\end{matrix}\right.$ nach STAS, GEUTHER.

Bildung. 3. Bei Einwirkung von Bromäthyliden auf Aethyloxydnatron. $C^4H^4Br^2 + (2C^4H^5O, NaO) = C^{12}H^{14}O^4 + 2NaCl$. WURTZ und FRAPOLLI (*Compt. rend.* 47, 418; *Ann. Pharm.* 108. 223). — 4. Beim Behandeln der durch Sättigen einer Mischung von 1 Maass Aldehyd und 2 Maass absolutem Weingeist mit Salzsäuregas sich als obere Aetherschicht abscheidenden Verbindung $C^8H^9ClO^2 = C^4H^4O^2, C^4H^5Cl$ mit Aethyloxydnatron. $C^8H^9ClO^2 + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^{12}H^{14}O^4$. WURTZ u. FRAPOLLI. — 5. Beim Erhitzen von Aldehyd mit Weingeist im geschlossenen Rohr bei 100°. $C^4H^4O^2 + 2C^4H^6O^2 = C^{12}H^{14}O^4 + 2HO$. Mehr Acetal entsteht bei Gegenwart von Essigsäure, insbesondere beim Erhitzen einer Mischung von 1 Maass Aldehyd, 3 Maass Weingeist und $^1/_2$ Maass Eisessig. Bei Anwendung

von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure an Stelle der Essigsäure wird ebenfalls Acetal, aber weniger, gebildet. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 126, 64). — 6. Bei Einwirkung von Wasser auf die beim Erwärmen von Aldehyd mit Zinkäthyl entstehende zähe Masse (eine Verbindung beider). Es wird Aethylwasserstoff entwickelt und beim Destilliren geht Acetal über. $2(C^4H^4O^2 + C^4H^5Zn) + 2HO = C^{12}H^{14}O^4 + C^4H^6 + 2ZnO$. RIETH und BEILSTEIN (*Ann. Pharm.* 126, 241).

Darstellung. 4. Man destillirt 2 Th. Weingeist mit 3 Th. Schwefelsäure, 3 Th. Braunstein und 2 Th. Wasser, bis 3 Th. Flüssigkeit übergegangen sind und trennt bei der Rectification das unter 80° Uebergehende von dem zwischen 80 und 95° Siedendem. Ersteres wird mit gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt und dann destillirt. Aus dem über 60° siedendem Antheil scheidet concentrirte Chlorcalciumlösung eine ätherartige Schicht ab. Das bei 80—95° siedende Destillat wird ebenfalls rectificirt, das zuerst Uebergehende gesammelt und gleichfalls mit Chlorcalciumlösung versetzt, worauf man die abgeschiedene Aetherschicht mit der ersten vereinigt. Man schüttelt sie mit wässrigem Kali, hebt die sich sondernde braune Flüssigkeit ab, destillirt, versetzt das Desillat mit Chlorcalcium, schmilzt die sich ausscheidende Schicht mit dem doppeltem Volum Kalilösung in ein Rohr ein und erhitzt 24 Stunden auf 100°. Es sondert sich eine leichte Schicht ab, welche man rectificirt. Das Destillat wird nochmals mit Chlorcalciumlösung geschüttelt und die sich ausscheidende obere Schicht mit gepulvertem Chlorcalcium digerirt und für sich rectificirt. Bei 100—105° geht reines Acetal über. WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 370).

Zersetzungen. Concentrirte *Salzsäure* löst das Acetal. Die Lösung schwärzt sich nach einigen Tagen und hält Chlorvinafer. WURTZ (*Compt. rend.* 43, 478). — Beim Behandeln mit *Fünffach-Chlorphosphor* entsteht viel Chlorvinafer. WURTZ. BEILSTEIN (*Bull. soc. chim.* 27. Mai 1859). Wirken 2 At. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 At. Acetal ein, so scheidet das Product auf Zusatz von Wasser eine geringe Menge eines Oels $C^8H^9Cl^3$ aus. Bei Anwendung gleicher Atome wird nach geschehener Einwirkung durch eingebrachte Eisstückchen ein Oel, $C^8H^9ClO^2$, abgeschieden. BEILSTEIN. — Beim Erhitzen mit *Eisessig* entsteht Essigvinester. WURTZ (*Compt. rend.* 43, 478). Gleichzeitig wird auch Aldehyd gebildet. $C^{12}H^{14}O^2 + 2C^4H^4O^4 = 2C^8H^8O^4 + C^4H^4O^2 + 2HO$. BEILSTEIN (*Compt. rend.* 48, 1121; *Ann. Pharm.* 112, 239).

Anhang zum Acetal.

* Chloracetal. $C^{12}ClH^{13}O^4$. (IV. 808.)

A. LIEBEN (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 313; *Compt. rend.* 44, 1345; *Ann. Pharm.* 104, 114; *J. pr. Chem.* 71, 438; *Chem. Centr.* 1857, 593.

Einfach-gechlortes Acetal, LIEBEN.

Man leitet in 80procentigen, gekühlten Weingeist Chlorgas, versetzt darauf mit einer mässig concentrirten Chlorcalciumlösung, entwässert das sich abscheidende Oel mit Chlorcalcium und sammelt beim Destilliren das unter 170° Uebergehende. Dieses wird mit wässrigem Kali in der Wärme behandelt und das sich absondernde Oel getrocknet und rectificirt. Flüssigkeit von 1,0195 spec. Gew. bei 16°. Siedet bei 154—159°. Dampfdichte 5,38. Riecht angenehm ätherisch. Scheidet beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxyd kein Chlorsilber ab.

			Lieben		Maass	Dichte
12 C	72,0	47,21	46,70	C-Dampf	12	4,9920
13 H	13,0	8,52	8,48	H-Gas	13	0,9009
4 O	32,0	20,99	—	O-Gas	2	2,2186
Cl	35,5	23,28	24,73	Cl-Gas	1	2,4543
$C^{12}ClH^{13}O^4$	152,5	100,00		Chloracetal-	2	10,5658
				Dampf	1	5,2829

* Bichloracetal. $C^{12}Cl^2H^{12}O^4$. (IV. 808.)

A. Lieben (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 313.

Zweifach-gechlortes Acetal.

Man verfährt wie bei der Darstellung des Chloracetals, sammelt das zwischen 170° und 185° Uebergehende und rectificirt wiederholt. Flüssigkeit von 1,1383 spec. Gew. bei 14°. Siedet bei 180°. Dampfdichte 6,45. Riecht angenehm und aromatisch. Brennt mit grün gesäumter russender Flamme. Kali ist ohne Einwirkung. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxyd wird viel Chlorsilber abgeschieden. Löst sich nicht in Wasser.

			Lieben, Mittel		Maass	Dichte
12 C	72	38,50	38,59	C-Dampf	12	4,9920
12 H	12	6,42	6,50	H-Gas	12	0,8516
4 O	32	17,11	—	O-Gas	2	2,2186
2 Cl	71	37,97	37,93	Cl-Gas	2	4,9086
$C^{12}Cl^2H^{12}O^4$	187	100,00		Bichloracetal-	2	12,9708
				Dampf	1	6,4854

* Trichloracetal. $C^{12}Cl^3H^{11}O^4$. (IV. 808.)

Die bei der Darstellung von Chlor- und Bichloracetal entstehenden über 185° siedenden Producte sind ein Gemenge von Bi- und Trichloracetal. Letzteres wurde von Dumas bei Einwirkung von Chlor auf sehr starken Weingeist erhalten. Lieben (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 313).

			Dumas
12 C	72,0	32,50	32,5
11 H	11,0	4,96	5,1
4 O	32,0	14,46	—
3 Cl	106,5	48,08	47,3
$C^{12}H^{11}Cl^3O^4$	221,5	100,00	

* Methyl-Acetale $C^{10}H^{12}O^4$ und $C^8H^{10}O^4$. (IV. 808.)

A. Wurtz (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 370; *Ann. Pharm.* 100, 116; *J. pr. Chem.* 70, 303; *Chem. Centr.* 1857, 129.

Destillirt man ein Gemisch von 11 Th. Weingeist und 9 Th. Holzgeist mit 30 Th. Schwefelsäure, 30 Th. Wasser und 20 Th. Braunstein, bis 20 Th. übergegangen sind, rectificirt fractionirend, sammelt das zwischen 68° und 85° Uebergehende, behandelt es mit Chlorcalcium und Kali und fractionirt nochmals, so erhält man zwei Verbindungen, Methyl-Acetal und Bimethyl-Acetal. Wurtz. — Erhitzt man eine Mischung von 1 Maass Aldehyd, 2 Maass Holzgeist und 1/4 Maass Essigsäure längere Zeit im geschlossenen Rohr, schüttelt darauf mit Chlorcalciumlösung, erhitzt das abgeschiedene Product zur Zersetzung beigemengten Essigformesters mit wässrigem Natron, wäscht mit wenig Wasser und rectificirt wiederholt nach vorhergehendem Schütteln mit geschmolzenem Chlorcalcium, so erhält man Bimethyl-Acetal. M. Alsberg (*Jenaisch. Zeitschr.* 1, 154).

Methyl-Acetal. $C^{10}H^{12}O^4 = C^4H^4O^2, C^4H^5O, C^2H^3O$. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,8535 spec. Gew. Siedet bei 85°. Dampfdichte 3,475. Riecht durchdringend, acetalähnlich. Kali ist ohne Einwirkung. Löst sich in der 15fachen Menge Wassers, in Weingeist in allen Verhältnissen. Wurtz.

			Wurtz, Mittel		Maass	Dichte
10 C	60	57,69	57,70	C-Dampf	10	4,1600
12 H	12	11,53	11,61	H-Gas	12	0,8516
4 O	32	30,78	—	O-Gas	2	2,2186
$C^{10}H^{12}O^4$	104	100,00		Methyl-Acetal-	2	7,2302
				Dampf	1	3,6151

Bimethyl-Acetal. $C^8H^{10}O^4 = C^4H^4O^2, 2\,C^2H^3O$. — Farblos, leicht beweglich. Spec. Gew. 0,8555, Wurtz, 0,8674 bei 0°, Alsberg. Siedet bei 65°, Wurtz, bei 64°,4, Alsberg. Brennt mit weisser, leuchtender, blau gesäumter Flamme. Löst sich in vielem Wasser. Wurtz.

			Wurtz	Dancer, Mittel
8 C	48	53,33	53,69	53,39
10 H	10	11,11	11,31	11,42
4 O	32	35,56	—	—
$C^8H^{10}O^4$	90	100,00		

Bimethyl-Acetal findet sich im rohen Holzgeist. W. Dancer (*Ann. Pharm.* 132, 240).

Lignon oder Xylit. (IV. 808.)

Destillirt man rohen Holzgeist, welchen man durch einmalige Destillation, unter Absonderung des zuletzt Uebergehenden, gereinigt hat, wiederholt über Chlorcalcium, so ist der bei 55—71° siedende Antheil, welcher im Wesentlichen die Eigenschaften des Xylits von Schweizer und Weidmann besitzt, ein Gemenge von Essigformester, Aceton und einem mit dem Aceton isomeren Körper, Völckel's *Xylit* ($C^{12}H^{12}O^4$). Dieser lässt sich auch durch wiederholtes Destilliren rein erhalten und ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit von 0,805 spec. Gew. und bei 61—62° siedend, von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Mischt sich mit Wasser, Weingeist und Vinäther in allen Verhältnissen. Chlorcalcium oder Kali scheiden ihn aus der wässrigen Lösung wieder ab. Festes Kalihydrat zersetzt nur schwierig unter Bildung von Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz. Völckel (*Pogg.* 83, 272 und 557; *Ann. Pharm.* 80, 309).

Das *Xylitchloral* (vergl. IV. 810) von Schweizer und Weidmann ist Bichloraceton. Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 305).

Methol. (IV. 812.)

Vergl. VI. 693.

Mesiten. (IV. 816.)

Ist ein Gemenge von Essigformester und Völckel's Xylit (siehe oben). Völckel (*Ann. Pharm.* 80, 311).

Sauerstoffkern C^4H^3O.

Essigsäure-Anhydrid. $C^4H^3O^3 = C^4H^3O, O^2$. (IV. 818.)

(Vergl. VI. 75.)

Bildung. 4. Beim Erwärmen von Chloracetyl mit Aetzbaryt. $C^4ClH^3O^2 + BaO = C^4H^3O^3 + BaCl$. H. Gal (*Compt. rend.* 56, 360).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,0799 bei 15,°2 oder 1,0969 bei 0°, Kopp (*Ann. Pharm.* 94, 257), 1,0793 bei 15° (Wasser von 4° als Einheit), Mendelejef (*Compt. rend.* 50, 52). Siedepunkt 137,8° bei 0,7574 Met. Druck. Kopp.

Zersetzungen. 5. Bei Einwirkung von *Dreifach-Chlorphosphor* entstehen Chloracetyl und phosphorige Säure. $3\,C^4H^3O^3 + PCl^3 = 3\,C^4H^3ClO^2 + PO^3$. Béchamp (*Compt. rend.* 40, 944). — 6. Beim Zusammentreffen mit *unterchloriger Säure* bei sehr niedriger Temperatur entsteht essigsaures Chlor, $C^4H^3ClO^4$. Schützenberger (*Compt. rend.* 52, 135). — 6. Vertheilt man *Jod* in Essigsäureanhydrid und leitet dann *unterchlorige Säure* ein, so scheiden sich Nadeln aus von der Zusammensetzung $C^4H^3ClO^4 + C^4H^3JO^4$ (nach Schützenberger: $2\left[\left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)^3\\ J\end{matrix}\right\}O^6\right] + Cl^3J$). Diese verschwinden bei längerem Einleiten von unterchloriger Säure, und die sich entfärbende Flüssigkeit setzt nun lange Krystalle ab von der Zusammensetzung $C^{12}H^9JO^{12}$ (nach Schützenberger = $\left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)^3\\ J\end{matrix}\right\}O^6$. Schützenberger (*Compt. rend.* 54, 1026). — 7. Erhitzt man Essigsäureanhydrid mit gepulvertem *Chlorzink* im zugeschmolzenen Glasrohr einige Stunden auf 100°, so wird Essigsäurehydrat, Wasser und eine schwarzbraune, leichte, pulvrige Substanz gebildet, welche nach dem Trocknen bei 100° 72,2 Proc. C und 3,5 H hält (Rechn. für $C^8H^2O^2$: 72,72 C und 3,03 H), also in die Reihe der Mulder'schen Humuskörper gehört. $4\,(C^4H^3O^3) = 2\,C^4H^4O^4 + 2\,HO + C^8H^2O^2$. Bauer (*Wien. Akad. Ber.* 43, 709). — 8. Behandelt man bei 100° mit trocknem *Chlorgas*, so entstehen Chloracetyl und Chloressigsäure. $2\,C^4H^3O^3 + 2\,Cl = C^4ClH^3,O^2 + C^4ClH^3O^4$. Ein Gemenge von gleichen Atomen *Brom* und Essigsäureanhydrid erhitzt sich unter Bildung von Hydrobromgas rasch zum Sieden. Dabei entstehen Bromacetyl und Bromessigsäure. — *Jod* wirkt unter 200° nicht ein, in höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. H. Gal (*N. Ann. Chim. Phys.* 66, 187). — 9. *Salzsäuregas* zerlegt bei 100° zu Chloracetyl und Essigsäure. Gal.

Verbindungen. *Mit Borsäure.* $C^4H^3O^3,BO^3$. — Siedendes Essigsäure-Anhydrid löst wasserfreie Borsäure zu einem Syrup, der zu einer glasigen Masse erstarrt. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verflüchtigung von Essigsäurehydrat. Wasser zerlegt unter Bildung von Essigsäurehydrat und Borsäure. Schützenberger (*Compt. rend.* 53, 538).

Mit Schwefelsäure. $C^4H^3O^3, 2\,SO^3$. — Abgekühltes Essigsäureanhydrid absorbirt den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure unter Bildung einer gummiartigen, in Wasser löslichen Masse. Aus der mit Barytwasser gesättigten Lösung krystallisirt nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts sulfoessigsaurer Baryt. Schützenberger.

Mit arseniger Säure. $C^4H^3O^3, AsO^3$. — Wird wie die Borsäure-Verbindung erhalten. — Glasige, sehr hygroskopische Masse. Zersetzt sich bei 220° unter Bildung von Essigsäurehydrat, Kohlensäure, metallischem Arsen und Spuren von Arsenwasserstoff. Wasser zerlegt zu Essigsäurehydrat und arseniger Säure. Schützenberger.

Mit Aldehyd. $C^4H^4O^2, 2\,C^4H^3O^3$. — Man erhitzt 1 At. Aldehyd (oder Elaldehyd) mit 2 At. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 180°, destillirt das Product, wäscht das zwischen 140° und 170° Uebergegangene mit heissem Wasser und rectificirt es nach dem Trocknen über Chlorcalcium. — Farblose Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. bei 10°. Siedet bei 168°,8. Riecht nach Zwiebeln und Rauch. — Kali bräunt es beim Erhitzen, es tritt der Geruch auf, den man beim Erhitzen von Aldehyd mit Kali beobachtet, und es entsteht essigsaures Kali. Geuther (*Ann. Pharm.* 106, 249; *Jenaisch. Zeitschr.* 1, 265).

			Geuther, Mittel
12 C	72	49,32	49,87
10 H	10	6,85	6,88
8 O	64	43,83	—
$C^4H^4O^2, 2\,C^4H^3O^3$	146	100,00	

Diese Verbindung ist nicht identisch, sondern isomer mit dem Zweifach-Essigglycolester von Wurtz. Geuther.

* Acetylhyperoxyd. $C^4H^3O^4 = C^4H^3O, O^3$ oder $C^8H^6O^8$.

B. C. Brodie (1858). *Ann. Pharm.* 108, 79; *Chem. Centr.* 1859, 1; *Chem. Gaz.* 1858, 475; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 224. — *Pogg.* 121, 372.

Bildung und Darstellung. Man vermischt gleiche Atome Essigsäureanhydrid und Baryumhyperoxyd sehr allmälig in wasserfreiem Vinäther, filtrirt von dem ausgeschiedenen essigsauren Baryt ab, entfernt den Aether durch Destillation und wäscht die rückständige Flüssigkeit mit Wasser und verdünnter Sodalösung.

Eigenschaften. Dicke, zähe Flüssigkeit von ungemein stechendem Geschmack. Nur im Dunkeln kurze Zeit unverändert haltbar.

Zersetzungen. Das Acetylhyperoxyd zerfällt im Sonnenlichte rasch. Es explodirt beim Erhitzen schon in kleinster Menge mit grosser Heftigkeit. Es macht aus Jodkalium Jod frei, verwandelt Einfach-Cyaneisenkalium in Anderthalb-Cyaneisenkalium, oxydirt Manganoxydulhydrat augenblicklich und bleicht Indigolösung. Dagegen reducirt es Chromsäure und Uebermangansäure nicht. Versetzt man es, in Wasser vertheilt, mit Barytwasser, so entsteht neben essigsaurem Baryt sogleich ein krystallinischer Niederschlag von Baryumhyperoxydhydrat. Brodie.

* Thiacetsäure-Anhydrid. $C^4H^3SO^2 = C^4H^3O, SO$. (IV. 818.)

Kekulé (1854), *Ann. Pharm.* 90, 312; *J. pr. Chem.* 62, 461; *Chem. Centr.* 1854, 502; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 240; *N. Phil. Mag. J.* 17, 518.

E. Jacquemin und Vosselmann. *Compt. rend.* 49, 371; *Chim. pure* 1, 589.

Kekulé und Linnemann. *Ann. Pharm.* 123, 283; *Chem. Centr.* 1862, 945; *Chim. pure* 5, 140.

Schwefel-Othyl, Aethylthiacetal, Acetoxylsulfid. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}S^2$ der Typentheorie,

Bildung und Darstellung. 1. Durch gelindes Erwärmen von Essigsäure-Anhydrid mit Fünffach-Schwefelphosphor und Destillation des entstandenen Products. Kekulé. — 2. Durch Behandlung von Einfach-Schwefelkalium mit Chloracetyl. $C^4ClH^3, O^2 + KS = KCl + C^4H^3SO^2$.

JACQUEMIN und VOSSELMANN. — 3. Bei der trocknen Destillation von trocknem thiacetsaurem Bleioxyd. KEKULÉ und LINNEMANN.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 120—121°. KEKULÉ. Riecht nach Lauch und Essigsäure. JACQUEMIN und VOSSELMANN.

Sinkt in *Wasser* unter und zersetzt sich damit langsam in Thiacetsäure und Essigsäure. KEKULÉ.

Sauerstoffkern. $C^4H^2O^2$.

* Glyoxal. $C^4H^2O^4 = C^4H^2O^2, O^2$. (IV. 818.)

DEBUS (1856). *Ann. Pharm.* 100, 5. — *Ann. Pharm.* 102, 20; *J. pr. Chem.* 71, 302; *Chem. Centr.* 1857, 553; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 114; *N. Phil. Mag. J.* 13, 39 und 66. — *Ann. Pharm.* 107. 199. — *Ann. Pharm.* 110, 316. — *Ann. Pharm.* 118, 253.

Bildung. Bei der Einwirkung kalter Salpetersäure auf Weingeist.

Darstellung. Man schichtet 2¹/₅ Th. 80procentigen Weingeist, 1 Th. Wasser und 2 Th. rothe rauchende Salpetersäure vorsichtig in einer hohen schmalen Flasche übereinander und überlässt bei 20—22° 6—8 Tage der Ruhe. Darauf verdunstet man das Product in kleinen Portionen von 20—30 Grm. auf dem Wasserbade zum Syrup, um die entstandenen flüchtigen Säuren und Ester zu verflüchtigen, nimmt in wenig Wasser auf, sättigt mit Kreide, filtrirt und versetzt mit dem gleichen Volum Weingeist. Die ausfallenden Kalksalze werden abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, der syrupförmige Rückstand mit absolutem Weingeist behandelt und die weingeistige Lösung abermals eingedampft. Das nun zurückbleibende unreine, syrupförmige Glyoxal wird mit dem mehrfachen Volum einer concentrirten wässrigen Lösung von zweifach schwefelsaurem Natron geschüttelt, worauf sich nach einigen Stunden Krusten von Glyoxal- zweifach-schwefligsaurem Natron ausscheiden. Wird dieses in wässriger Lösung mit Chlorbaryum versetzt, so krystallisirt Glyoxal- schwefligsaurer Baryt, den man in Wasser gelöst mit der grade hinreichenden Menge Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat wird im Wasserbade verdunstet.

Eigenschaften. Durchsichtige, schwach gelbliche, amorphe Masse. Zerfliesst an der Luft.

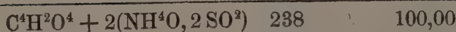
			DEBUS
4 C	24	41,37	40,20
2 H	2	3,45	3,53
4 O	32	55,18	—
$C^4H^2O^4$	58	100,00	

Zersetzungen. *Hydrothion* verändert das Glyoxal in noch nicht näher untersuchter Weise. Beim Behandeln mit wenig verdünnter *Salpetersäure* entsteht Glyoxylsäure $C^4H^2O^4 + 2O = C^4H^2O^6$. Ueberschüssige Salpetersäure verwandelt in Oxalsäure. $C^4H^2O^4 + 4O = C^4H^2O^8$. — Beim Erwärmen mit wässrigem *Ammoniak* werden Glycosin und Glyoxalin (vergl. diese) gebildet. Aetzende *Alkalien* und *alkalische Erden* verwandeln schon in der Kälte in glycolsaures Salz. $C^4H^2O^4 + CaO, HO = C^4H^3CaO^6$. — Die wässrige Lösung des Glyoxals gibt mit *essigsaurem Bleioxyd* nach Zusatz von Ammoniak eine starke weisse Fällung und mit *salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak* einen Silberspiegel.

Verbindungen. Das Glyoxal löst sich sehr leicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*.

Glyoxal- zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Krystallisirt aus einer Mischung von Glyoxal und concentrirtem wässrigem zweifach-schwefligsaurem Ammoniak unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Weisse, glänzende Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

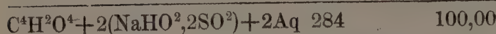
			Debus, Mittel
4 C	24	10,08	9,98
10 H	10	4,21	4,50
2 N	28	11,77	—
6 O	48	20,16	—
4 SO^2	128	53,78	52,80



$C^4H^2O^4 + 2(NH^4O, 2\,SO^2)$	238	100,00

Glyoxal- zweifach-schwefligsaures Natron. — Darstellung s. oben. Wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder wässrigem Weingeist gereinigt. Kleine, weisse, harte Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

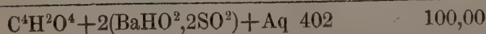
			Debus, Mittel
4 C	24	8,45	8,44
6 H	6	2,11	2,16
10 O	80	28,16	—
4 SO^2	128	45,09	45,40
2 Na	45	16,19	16,07



$C^4H^2O^4 + 2(NaHO^2, 2SO^2) + 2Aq$	284	100,00

Glyoxal- zweifach-schwefligsaurer Baryt. — Darstellung s. oben. Wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Harte Krystallkrusten. Löst sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

			Debus, Mittel
4 C	24	5,97	6,12
9 H	9	2,25	2,22
13 O	104	25,87	—
4 SO^2	128	31,84	31,53
2 Ba	137	34,07	33,87



$C^4H^2O^4 + 2(BaHO^2, 2SO^2) + Aq$	402	100,00

* Glyoxylsäure. $C^4H^2O^6 = C^4H^2O^2, O^4$. (IV. 818.)

H. Debus (1856). *Ann. Pharm.* 100, 1; *J. pr. Chem.* 70, 180; *Chem. Centr.* 1856, 899; *N. Phil. Mag. J.* 12, 361; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 216. — *Ann. Pharm.* 102, 28. — *Ann. Pharm.* 110, 316; *J. pr. Chem.* 78, 116; *Chem. Centr.* 1859, 776; *N. Phil. Mag. J.* 18, 463; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 336. — *Ann. Pharm.* 126, 129; *Lond. R. Soc. Proc.* 12, 429; *N. Ann. Chim. Phys.* 68, 494; *Chem. Centr.* 1864, 49.

Bildung. 1. Bei Einwirkung kalter Salpetersäure auf Weingeist, sowie auf Glycol. Debus. 2. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf wässriges oxalsaures Natron oder von metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure auf oxalsaures Zinkoxyd. $C^4H^2O^8 + 2\,H =$

$C^4H^2O^6 + 2\,HO$. Bei längerer oder durch Erwärmen unterstützter Einwirkung des Zinks verwandelt sich die Glyoxylsäure weiter in Glycolsäure (s. dieses). Church (*N. Chem. Soc. Qu. J.* 1, 301). — 3. Bibromessigsäure gibt beim Behandeln mit Kalihydrat oder Silberoxyd Glyoxylsäure. Perkin und Duppa (*Ann. Pharm.* 112, 24).

Darstellung. Das aus der beim Glyoxal angegebenen Mischung von Weingeist, Salpetersäure und Wasser nach beendigter Einwirkung und vorsichtigem Verdampfen durch Sättigen mit Kreide erhaltene und durch Zusatz von Weingeist zur concentrirten wässrigen Lösung ausgefällte Gemenge von oxalsaurem, glycolsaurem und glyoxylsaurem Kalk wird ausgepresst und dann wiederholt mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten und weiterem Verdampfen glyoxylsaurer Kalk, den man in wässriger Lösung mit der genau erforderlichen Menge Oxalsäure zersetzt. Die abfiltrirte wässrige Glyoxylsäure wird im Vacuum verdunstet.

Eigenschaften. Schwach gelblicher, zäher, durchsichtiger Syrup. Lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren und auf diesem Wege völlig rein erhalten. Auch die entwässerte Säure verflüchtigt sich beim Erhitzen nur unter Zurücklassung eines geringen schwarzen Rückstandes.

Zersetzungen. 1. Bei längerer Berührung mit überschüssigem *Kalk*, rasch beim Kochen damit, entsteht ein Gemenge von oxalsaurem und glycolsaurem Kalk. — 2. *Zink* löst sich schon in der Kälte in concentrirter wässriger Glyoxylsaure ohne Gasentwicklung zu glycolsaurem Zinkoxyd, und bei längerer Anwendung von Wärme ist die Umwandlung der Glyoxylsäure eine vollständige. — 3. Eine mit *Hydrothion* gesättigte concentrirte Lösung von Glyoxylsäure erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure zu einer aus weissen Warzen bestehenden, aber nicht völlig rein zu erhaltenden Krystallmasse. Behandelt man glyoxylsauren Kalk in concentrirter Lösung mit Hydrothiongas und versetzt mit Weingeist, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab. Wird dieser mit Weigeist gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und dann in wenig Wasser gelöst, so bleibt beim Verdunsten im Vacuum eine durchsichtige, glasartige, sehr spröde Masse. Sie hält im Mittel 18,90 Proc C, 2,91 H, 12,46 S und 15,67 Ca (Rechn. für $C^4HCaSO^5 + 3\,Aq.$: 18,75 C, 3,12 H, 12,50 S und 15,62 Ca). Ihre Auflösung färbt sich beim Kochen gelb und scheidet oxalsauren Kalk ab. Einfach-Chlorquecksilber und essigsaures Zinkoxyd fällen sie weiss, essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd gelb, und schwefelsaures Kupferoxyd schwarz. Sie entfärbt Jod und wird durch Ammoniak weiss und flockig gefällt.

Verbindungen. Löst sich sehr leicht in *Wasser*.

Glyoxylsaures Ammoniak. — Das Kalksalz wird mit der genau erforderlichen Menge oxalsauren Ammoniaks in wässriger Lösung zersetzt und das Filtrat erst im Wasserbade bis zur beginnenden Gelbfärbung eingedampft, dann im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation verdunstet. Das ausgeschiedene Salz wird aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt. — Zu Krusten verwachsene kleine, farblose, Prismen. Lösen sich leicht in Wasser. Die Lösung färbt sich beim Kochen gelb.

			Debus, Mittel
4 C	24	26,37	26,85
5 H	5	5,49	5,76
N	14	15,40	—
6 O	48	52,74	—
C^4H, NH^4, O^6	91	100,00	

Fischer und Geuther (*Jenaische Zeitschr.* 1, 58) erhielten beim Verdunsten einer aus Biäthylglyoxylsäure dargestellten Glyoxylsäure mit überschüssigem Ammoniak kein krystallisirtes Ammoniaksalz, sondern eine amorphe Masse, welche nicht die Eigenschaften eines glyoxylsauren Salzes besass.

Glyoxylsaures Kali. — Die durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali erhaltene wässrige Lösung wird im Vacuum verdunstet, bis sie durch Weingeist gefällt wird und dann in einem Glascylinder mit dem doppelten Volum Weingeist gemischt. Das ausgeschiedene Oel erstarrt allmälig zu einer zerfliesslichen Krystallmasse.

Glyoxyl- schwefligsaures Natron. — Man vermischt 3 Maass einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mit 1 Maass syrupdicker Glyoxylsäurelösung, sammelt den in ein bis zwei Tagen sich ausscheidenden krystallinischen Niederschlag, wäscht ihn mit etwas eiskaltem Wasser und krystallisirt ihn aus möglichst wenig warmem Wasser um. Farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

			Debus
4 C	24	12	11,97
2 H	2	1	1,00
12 O	96	48	—
2 S	32	16	16,55
2 Na	46	23	22,67
$C^4HNaO^6 + NaO, HO, 2SO^2$	200	100	

Glyoxylsaurer Baryt. $C^4HBaO^6 + 4$ Aq. — Man sättigt die verdünnte wässrige Lösung der Säure in der Kälte mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, verdunstet im Vacuum zur Trockne, behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser und bringt das Filtrat im Vacuum zur Krystallisation. Kleine, farblose, undeutliche Krystalle. Zersetzen sich schon bei 120° unter Bildung von oxalsaurem Baryt. Lösen sich leicht in lauwarmem Wasser. Beim Kochen der Lösung wird ein Theil des Salzes zu Glycolsäure und oxalsaurem Baryt zersetzt. Hält 39,4 Proc. Ba (Rechn. 38,59 Ba).

Glyoxylsaurer Kalk. — Darstellung siehe oben. Harte Prismen. Verändern sich erst bei 180° unter Verlust von Wasser und Kohlensäure. Lösen sich in 177 Th. Wasser von 8°.

			Debus, Mittel
4 C	24	21,62	21,62
3 H	3	2,70	2,76
8 O	64	57,67	—
Ca	20	18,01	18,29
$C^4HCaO^6 + 2$ Aq	111	100,00	

Die Mutterlauge vom glyoxylsauren Kalk (siehe oben) erstarrt bei fortgesetztem Eindampfen zuletzt zu einer Gallerte, die nach einigen Tagen zu einem undeutlich krystallinischen Pulver, einem *Doppelsalz von glycolsaurem*

und glyoxylsaurem Kalk, zusammenfällt. Löst sich viel leichter in heissem als in kaltem Wasser. Verliert bei 120° 7,71 Proc. HO und hält nach dem Trocknen bei 120° 21,92 Proc. C, 3,60 H und 18,00 Ca (Rechn. für $C^4H^3CaO^6 + 2\,C^4HCaO^6 + 9\,Aq.$, wenn bei 120° 3 At HO fortgehen = 7,45 HO und für $C^4H^3CaO^6 + 2\,C^4HCaO^6 + 6\,Aq.$ = 21,49 Proc. C, 3,28 H und 17,91 Ca).

Glyoxylsaures Kalk-Ammoniak. — Versetzt man eine lauwarm gesättigte Lösung von glyoxylsaurem Ammoniak mit einer Mischung von Chlorcalcium ued essigsaurem Ammoniak, oder statt dessen mit essigsaurem Kalk und so viel Ammoniak, als zur Erhaltung der Neutralität nothwendig ist, so scheidet sich nach einigen Stunden ein weisser, pulvriger Niederschlag (1) ab, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure noch 2 At. Wasser hält. Er bläut geröthetes Lackmus und löst sich schwer in Wasser, aber leicht in verdünnter Essigsäure. Die nämliche Verbindung, aber *wasserfrei*, wird erhalten, wenn man eine kochend gesättigte Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit Ammoniak in kleinen Mengen versetzt, bis kein Niederschlag (2) mehr entsteht, und diesen nach dem Auswaschen im Vacuum über Schwefelsäure trocknet.

		1.	Debus
12 C	72	21,75	21,60
2 N	28	8,45	7,80
11 H	11	3,32	3,76
20 O	160	48,36	—
3 Ca	60	18,12	17,70
$3\,C^4HCaO^6, 2\,NH^3 + 2\,HO$	331	100,00	

		2.	Debus
12 C	72	23,00	22,47
2 N	28	8,94	8,74
9 H	9	2,87	2,86
18 O	144	46,03	—
3 Ca	60	19,16	19,62
$3\,C^4HCaO^6, 2\,NH^3$	313	100,00	

Glyoxyl- schwefligsaurer Kalk. — Man vertheilt glyoxylsauren Kalk in Wasser und leitet bis zur Lösung schweflige Säure ein. Die auf dem Wasserbade etwas eingedunstete klare Flüssigkeit setzt beim Stehen über Schwefelsäure farblose Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet werden. Halten 13,62 Proc. S und 16,52 Ca (Rechn. für $C^4HCaO^6 + CaO, HO, 2\,SO^2 + 5\,Aq.$: 13,38 Proc. S und 16,73 Ca).

Glyoxylsaures Zinkoxyd. $C^4Zn^2O^6 + 4\,Aq. = C^4HZnO^6 + ZnO, HO + 2\,Aq.$ — Scheidet sich beim Vermischen wässriger Lösungen von glyoxylsaurem Kalk und essigsaurem Zinkoxyd als weisses, krystallinisches Pulver aus. Löst sich schwer in Wasser, leicht in Säuren und Kali. Hält im Mittel 38,41 Proc. Zn (Rechn. 37,64 Zn).

Glyoxylsaures Bleioxyd. $C^4Pb^2O^6 + 2\,Aq. = C^4HPbO^6 + PbO, HO.$ — Wird wässriger glyoxylsaurer Kalk durch essigsaures Bleioxyd gefällt, so entsteht ein weisser Niederschlag von glyoxylsaurem

Bleioxyd. Unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und Essigsäure. Hält 7,6 Proc. C, 1,08 H und 70,90 Pb (Rechn. 8,0 C, 0,67 H und 69,70 Pb).

Glyoxylsaures Bleioxyd-Ammoniak. — Fügt man zu einer gemischten Lösung von glyoxylsaurem und essigsaurem Ammoniak allmälig essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein reichlicher, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure 2,22 Proc. N und 59,4 Pb (Rechn. für $7\,C^4HPbO^6, 2\,NH^3 - 4\,HO$: 2,27 N und 58,7 Pb).

Glyoxylsaures Kupferoxyd. — Fällt auf Zusatz von glyoxylsaurem Natron zu einer neutralen oder schwach essigsauren Lösung von essigsaurem Kupferoxyd als grünes, körniges Pulver nieder. Hält 46,6 Proc. CuO (Rechn. für $C^4Cu^2O^6 + 4\,Aq. = 46{,}3\,CuO$). Fischer und Geuther (*Jenaische Zeithchr.* 1, 57).

Glyoxylsaures Silberoxyd. $C^4HAgO^6 + 2\,Aq.$ — Das Ammoniaksalz wird in concentrirter Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Schweres, weisses Krystallpulver. Löst sich schwer in kaltem Wasser. Färbt sich beim Kochen damit schwarz. Hält 54,1 Proc. Ag. (Rechn. 54,2 Ag). Debus.

Glyoxylsaures Silberoxyd-Ammoniak. — Vermischt man wässriges glyoxylsaures Ammoniak mit noch einem anderen Ammoniaksalze z. B. salpetersaurem Ammoniak, so fällt salpetersaures Silberoxyd einen weissen pulvrigen Niederschlag, welcher 5,80 Proc. N und 59,01 Ag hält (Rechn. für $4\,C^4HAgO^6, 3\,NH^3 - 6\,HO$: 5,82 N und 59,9 Ag).

Fischer und Geuther (*Jenaische Zeitschr.* 1, 59), halten die auch schon von Perkin und Duppa (s. *Ann. Pharm.* 112, 24) vorgeschlagene Formel $C^4H^4O^8$ für die freie Glyoxylsäure für richtiger. Es spricht dafür besonders auch die Existenz der Biäthylglyoxylsäure, sowie die Bildung der Glyoxylsäure aus Bibromessigsäure.

* Biäthylglyoxylsäure. $C^4(C^4H^5)HO^6, C^4H^6O^2 = C^4(C^4H^5)^2H^2O^8$. (IV. 818.)

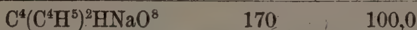
E. Fischer und A. Geuther (1864). *Jenaische Zeitschr.* 1, 47.

Aetherglyoxylsäure.

Bildung und Darstellung. Beim Erhitzen von 1 At. Einfach-Chlorkohlenstoff mit 4 At. Aethyloxyd-Natron. Nach 12—18stündigem Erhitzen auf 100—120° giesst man vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab, destillirt, wobei Bichloressigvinester und ein anderes Product (s. Einfach-Chlorkohlenstoff) übergehen, nimmt den Rückstand in kochendem Wasser auf und filtrirt. Wird das Filtrat nach dem Sättigen mit Kohlensäure im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand in absolutem Weingeisst gelöst und zur völligen Entfernung des kohlensauren Natrons das Eintrocknen und Aufnehmen in Weingeist noch einmal wiederholt, so hinterlässt der Auszug beim Verdunsten eine braune Salzmasse, deren wässrige Lösung, nachdem sie durch Thierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade zum Syrup eingeengt ist, über Schwefelsäure allmälig zu Krystallen von *biäthylglyoxylsaurem Natron* erstarrt. Hieraus lässt sich durch Zusatz von Schwefelsäure zur concentrirten wässrigen Lösung die freie Biäthylglyoxylsäure als aufschwimmendes, in Vinäther lösliches, aber sehr leicht zersetzbares Oel erhalten.

Verbindungen. Biäthylglyoxylsaures Natron. — Darstellung s. oben. Farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

			FISCHER und GEUTHER
12 C	72	42,4	40,6
11 H	11	6,5	6,1
7 O	56	32,9	—
NaO	31	18,2	19,7
$C^4(C^4H^5)^2HNaO^8$	170	100,0	



Beim Kochen der wässrigen Lösung mit *Salzsäure* werden Weingeist und Glyoxylsäure gebildet. $C^{12}H^{12}O^8 + 2HO = C^4H^2O^6 + 2C^4H^6O^2$.

Biäthylglyoxylsaurer Baryt. $C^4(C^4H^5)^2HBaO^8$. — Man schüttelt die vinätherische Lösung der freien Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt in einem offnen Gefässe wiederholt bis zur Verflüchtigung des Aethers, erwärmt darauf, filtrirt und verdunstet anfangs auf dem Wasserbade, später über Schwefelsäure. Amorphe, zerfliessliche Masse. Hält 36,1 Proc. BaO (Rechn. 35,5 BaO). FISCHER und GEUTHER.

* Oxalsäure. $C^4H^2O^8 = C^4H^2O^2, O^6$. (IV. 818.)

Bildung. 6. Aus Weingeist bei längerer Einwirkung von Zweifach-Chlorplatin, SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 110, 247). — 7. Beim Erhitzen von Einfach- oder Anderthalb-Chlorkohlenstoff mit Kalihydrat. $C^4Cl^4 + 6(KO, HO) = C^4K^2O^8 + 4KCl + 4HO + 2H$. — $C^4Cl^6 + 8(KO, HO) = C^4K^2O^8 + 6KCl + 8HO$. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 111, 174).

Darstellung. Zu 2. Bei Anwendung zu concentrirter Salpetersäure bildet sich viel Ameisensäure nach THOMPSON (*Pharm. J. Trans.* 8, 117). Er erhielt in 8 Versuchen aus 28 Th. Rohrzucker und 124 Th. Salpetersäure von 1,245 spec. Gew. in ersten 17½ Th., in den folgenden, bei denen immer die Mutterlauge des vorhergehenden Versuchs zugesetzt wurde, 30—32¼ Th. krystallisirte Oxalsäure und 20½—22¼ Th. Kohlensäure. — Zur Darstellung der *wasserfreien* Oxalsäure lässt man krystallisirte gewässerte Oxalsäure längere Zeit mit Vitriolöl in Berührung. Allmälig entstehen unter der Krystallmasse kleine, glasglänzende, oktäedrische Krystalle, welche man herausliest, rasch zwischen Papier reibt, mit Vinäther abspült und auf warmem Papier sogleich trocknet. E. REICHARDT (*Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 1, 244).

Eigenschaften. Glasglänzende, stark lichtbrechende, rhombische Oktäeder, an der Luft unter Wasseranziehung ungemein rasch verwitternd. REICHARDT. Spec. Gew. der sublimirten Oxalsäure 2,0 bei mittlerer Temperatur. HUSEMANN (*Liebig-Kopp.* 1860, 17).

Zersetzungen. Zu 2. *Erhitzt* man die Säure mit Glycerin auf etwas über 100°, so zerfällt sie grade auf in Kohlensäure und Ameisensäure. BERTHELOT (*Compt. rend.* 42, 447). — Zu 4. Trocknes *Chlor* verändert verwitterte oder sublimirte Oxalsäure nicht. WÖHLER und HALLWACHS (*Ann. Pharm.* 95, 120). — 17. Bei der *Elektrolyse* von oxalsaurem Kali wird am + Pol Kohlensäure entwickelt. MARTENS. (*Instit.* 1853, 117). — 18. *Dreifach-Chlorphosphor* zersetzt schon in

der Kälte rasch unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Salzsäure und Bildung von krystallisirter phosphoriger Säure. HURTZIG und GEUTHER (*Ann. Pharm.* 111, 170). — 19. *Uebermangansaures Kali* zerlegt bei 35—40° sogleich zu Kohlensäure und Wasser. HEMPEL. PÉAN DE SAINT-GILLES (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 374). — 20. Wässrige 5procentige Oxalsäurelösung entwickelt mit einer 1procentigen Lösung von *salpetersaurem oder oxalsaurem Uranoxyd* im Lichte sogleich Kohlensäure und Kohlenoxyd. SEEKAMP (*Ann. Pharm.* 122, 113). — 21. Oxalsaure Alkalien verwandeln sich unter dem Einfluss von etwas *Ferment* (Bierhefe, Emulsinlösung, faulender thierischer Schleim) an einem mässig warmen Orte langsam in kohlensaure Salze. BUCHNER (*Ann. Pharm.* 78, 203). — 22. *Chloracetyl* (C^4ClH^3, O^2) zerlegt sich mit normalem oxalsaurem Kali zu Kohlenoxyd, Kohlensäure, Essigsäureanhydrid und Chlormetall. HEINTZ (*Pogg.* 108, 70). — 23. Bei Einwirkung von *Zink und verdünnter Schwefelsäure* auf Oxalsäure in der Kälte entsteht zunächst Glyoxylsäure. $C^4H^2O^8 + 2H = C^4H^2O^6 + 2HO$. CHURCH (*N. Chem. Soc. J.* 1, 301). — Trägt man dagegen in eine kochende, schwefelsäurehaltige Oxalsäurelösung Zinkpulver ein, so erhält man statt der Glyoxylsäure Glycolsäure. $C^4H^2O^8 + 4H = C^4H^4O^6 + 2HO$. SCHULZE (*Chem. Centr.* 1862, 609 und 753. Man vergl. auch CHURCH.)

Verbindungen. Mit *Wasser.*

a. *Gewässerte Oxalsäure.* — Spec. Gew. 1,641, JOULE und PLAYFAIR, 1,630, HUSEMANN, 1,629, BUIGNET. Verwittert über Schwefelsäure bei 20° schon in einem Tage sehr merklich und verliert in einigen Wochen alles Krystallwasser. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 75, 213).

b. *Wässrige Oxalsäure.* — Wird die wässrige Lösung der Oxalsäure auf 100° bis nahe zum Sieden erhitzt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen etwas Säure. KERCKHOFF (*J. pr. Chem.* 69, 50).

Oxalsaure Salze. — Die Oxalsäure zersetzt Fluorcalcium, ferner die phosphorsauren Salze von Zink, Eisen, Kupfer und Silber, die arsensauren Salze von Eisen, Kupfer und Silber, Einfach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefelmangan, sowie die meisten chromsauren Salze. Sie entzieht fein gepulvertem Glas rasch Alkali und Kalk unter Ausscheidung von Kieselsäure. SLATER (*Chem. Gaz.* 1856, 130).

Oxalsaures Ammoniak. — a. *Normales.* $C^4(2NH^4)O^8 + 2Aq.$ — Spec. Gew. 1,50, JOULE und PLAYFAIR, 1, 475, SCHIFF, 1,470 BUIGNET. Ammoniaksalze vermindern die Löslichkeit in Wasser; Salmiak oder essigsaures Ammoniak fällen es aus ziemlich concentrirter Lösung. HEINTZ (*J. pr. Chem.* 87, 309).

b. *Saures.* $C^4(H,NH^4)O^8 + 2Aq.$ — Spec. Gew. 1, 613 JOULE und PLAYFAIR, 1,556 SCHIFF.

c. *Uebersaures.* $C^4(H,NH^4)O^8, C^4H^2O^8 + 4Aq.$ — Spec. Gew. 1,652, JOULE und PLAYFAIR, 1,607, SCHIFF.

Zweifach- schwefelsaures Ammoniak mit Oxalsäure. $NH^4O, HO, 2SO^3 + C^2HO^4$. — Krystallisirt aus einer kurze Zeit gekochten Lösung

von oxalsaurem Ammoniak in Vitriolöl. Zwei- und eingliedrig. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren. MARIGNAC (*Compt. rend.* 45, 650).

Oxalsaures Kali. — a. *Normales.* $C^4K^2O^8 + 2$ Aq. — Zwei- und zweigliedrig. RAMMELSBERG. (Näheres: *Pogg.* 93, 26). Spec. Gew. 2,127, JOULE und PLAYFAIR, 2,080, SCHIFF. Hält 38,49 Proc. C^4O^6 und 50,85 KO, also nur 2 At. Krystallwasser. RAMMELSBERG.

b. *Saures.* $2\,C^4HKO^8 +$ Aq. — Zwei- und zweigliedrig. Gefunden 54,06—55,31 Proc. C^4O^6 und 35,22—36,41 KO. RAMMELSBERG. (Näheres: *Pogg.* 93,32). Hält kein Krystallwasser und krystallisirt zwei- und eingliedrig. MARIGNAC. (Näheres: *Liebig - Kopp* 1855, 463). Bei der Darstellung von oxalsaurem Antimonoxyd-Kali wurde das zwei- und zweigliedrige Salz C^4HKO^8 + Aq. erhalten. Verwittert sehr schnell. Hält im Mittel 51,93 Proc. C^4O^6, 34,58 KO und 12,44 HO (Rechn. 52,50 C^4O^6, 34,37 KO und 13,13 HO. RAMMELSBERG (von MARIGNAC bestätigt). — Spec. Gew. 2,044 JOULE und PLAYFAIR, 2,030, SCHIFF.

c. *Uebersaures.* $C^4HKO^8,C^4H^2O^8 + 4$ Aq. — Spec. Gew. 1,849, JOULE und PLAYFAIR, 1,765, SCHIFF. Löst sich in 20,17 Th. Wasser von 20°,6. POHL (*Wien. Akad. Ber.* 6, 596).

Oxalsaures Kali-Ammoniak. — Zwei- und zweigliedrig. SCHABUS (*Liebig-Kopp* 1854, 392). — Scheint nicht zu existiren, denn beim Verdunsten einer gemischten Lösung gleicher Atome der beiden einfachen Salze über Schwefelsäure wurden spiessige Krystalle erhalten, welche oxalsaures Ammoniak mit 0,9 Proc. Kali waren. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 99, 35). RAMMELSBERG (*Pogg.* 93, 30) hatte durch Sättigen von saurem oxalsaurem Ammoniak mit Kali kleine Prismen mit 4,06—4,34 Proc. KO und 32 Proc. NH^3 erhalten.

Oxalsaures Natron. — a. *Normales.* $C^4Na^2O^8$. — Da beim Vermischen kalter Lösungen von Oxalsäure und kohlensaurem Natron stets zweifach-kohlensaures Natron mit dem oxalsauren Natron niederfällt, so ist es nöthig, in die kochende, fast gesättigte Oxalsäurelösung portionsweise das kohlensaure Natron einzutragen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer ist. Weisses, sandiges Pulver, aus wässriger Lösung beim freiwilligen Verdunsten an der Luft in feinen, glänzenden, wasserfreien Nadeln krystallisirend. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 99, 32). Löst sich in 26,78 Th. Wasser von 21°,8, beim Siedepunkt der Lösung in 16,02 Th. Wasser. POHL (*Wien. Akad. Ber.* 6, 596). Löst sich in 31,1 Th. Wasser von 15,5° und in 15,8 Th. kochendem Wasser. Die Lösung bläut geröthetes Lackmus schwach. — Das von BÉRARD und von THOMPSON untersuchte Salz hielt vielleicht zweifach-kohlensaures Natron (vergl. IV. 831). SOUCHAY und LENSSEN.

b. *Saures.* $C^4HNaO^8 + 2$ Aq. — Kleine, harte, luftbeständige Krystalle. Verlieren über Schwefelsäure kein Wasser, bei 100° 13,90 Procent (entsprechend 2 At. HO), bei 160° aber bereits Oxalsäure (vergl. IV. 832). Lösen sich in 60,3 Th. Wasser von 15°,5 und in 4,7 Th. kochendem Wasser. Weingeist von 80 Proc. löst nur spurweise und Vinäther gar nicht. SOUCHAY und LENSSEN. — Uebersaures Salz konnte nicht dargestellt werden. SOUCHAY und LENSSEN.

Oxalsaures Natron-Kali existirt nicht. Beim Versetzen einer kochenden Lösung von Sauerkleesalz mit kohlensaurem Natron fällt pulvriges oxalsaures Natron aus. RAMMELSBERG (*Pogg.* 79, 562).

Oxalsaures Rubidiumoxyd. — a. *Normales.* $C^4Rb^2O^8 + 2$ Aq. Schiesst beim langsamen Verdunsten der kalt gesättigten wässrigen Lösung in zwei- und eingliedrigen, schlecht ausgebildeten Prismen an. PICARD (*J. pr. Chem.* 86, 449).

b. *Saures.* — Flache, zwei- und eingliedrige Prismen, isomorph mit saurem oxalsaurem Kali. PICARD.

Oxalsaures Lithion. — a. *Normales.* $C^4Li^2O^8$. — Scheidet sich aus einer mit kohlensaurem Natron gesättigten heissen Lösung von Oxalsäure in wasserfreien Warzen aus. Löst sich in 13,1 Th. Wasser von 19°,5. Die Lösung bläut geröthetes Lackmus schwach. Löst sich nicht in Weingeist und Vinäther. Hält 29,0 — 29,14 Proc. LiO (Rechn. 28,92 Proc. LiO). SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 100, 308).

b. *Saures.* $C^4HLiO^8 + 2$ Aq. — Grosse Tafeln. Lösen sich in 14,8 Th. Wasser von 10°, RAMMELSBERG, in 12,8 Th. Wasser von 17°, auch etwas in Weingeist, SOUCHAY und LENSSEN. Halten 12,97 Proc. LiO (Rechn. 12,88 LiO) SOUCHAY und LENSSEN.

Oxalsaurer Baryt. — a. *Normaler.* — Der beim Vermischen von kalter Chlorbaryumlösung mit oxalsaurem Ammoniak ausfallende oxalsaure Baryt ist $C^4Ba^2O^8 + 2$ Aq. (Hält 63,44 Proc. BaO. Rechn. 63,0 BaO). Weisses, lockeres, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Löst sich, frisch gefällt, in 2590 Th. kaltem und in 2500 Th. heissem Wasser. Die Angabe von BUCHHOLZ, vergl. IV. 832, ist unrichtig.) Löst sich leichter noch als in salmiakhaltigem in Essigsäure enthaltendem Wasser und in grösster Menge in wässriger Oxalsäure. Aus letzterer Lösung krystallisiren kleine, spiessige Krystalle, $C^4Ba^2O^8 +$ Aq. SOUCHAY und LENSSEN. Diese werden auch erhalten, wenn man kochende Chlorbaryumlösung mit oxalsaurem Ammoniak fällt, SOUCHAY und LENSSEN, oder wenn man zu überschüssigem Chlorbaryum (25 Th.) in kalter, concentrirter Lösung wenig Oxalsäure (2 Th.) setzt, WICKE (*Ann. Pharm.* 90, 101). Sie halten 65,10—65,30 Proc. BaO, SOUCHAY und LENSSEN, 65,18 BaO, WICKE (Rechn. 65,41 BaO). Verändern sich bei 100° nicht und werden bei 150° wasserfrei. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 99, 36).

b. *Saurer.* $C^4HBaO^8 + 2$ Aq. — Der beim Versetzen von Chlorbaryumlösung mit überschüssiger Oxalsäure in Nadeln ausfallende saure oxalsaure Baryt hält nach CLAPTON (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 223) und WICKE (*Ann. Pharm.* 90, 101), wenn im Vacuum getrocknet, nur 1 At. Krystallwasser. Nach SOUCHAY und LENSSEN hält aber das blos lufttrockne Salz, wie BÉRARD (IV. 832) angegeben, 2 At. Krystallwasser, von denen das eine schon im Vacuum, das zweite bei 125° entweicht, Bei 140° geht Oxalsäure fort. Löst sich in 392 Th. Wasser von 17°. Heisses Wasser zersetzt unter Bildung von normalem Salz. Dieses wird aus der wässrigen Lösung auch durch Weingeist gefällt. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 99, 38).

Oxalsaurer Strontian. — a. *Normaler.* — Der in der Kälte mittelst oxalsaurem Ammoniak gefällte oxalsaure Strontian hält 5 At. Krystallwasser, von denen 1 At. bei 60°, zwei andere bei 100° und der Rest bei 150° fortgehen. Löst sich, frisch gefällt, in 12000 Th. kaltem Wasser und in etwas weniger heissem Wasser (Hope's Angabe, IV. 833, ist unrichtig). Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 102, 35).

			Souchay und Lenssen
2 SrO	104	47,06	46,65
C^4O^6	72	32,58	32,23
5 HO	45	20,36	—
$C^4Sr^2O^8 + 5$ Aq	221	100,00	

Wird eine siedende Lösung von salpetersaurem Strontian mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, so ist der entstehende Niederschlag $C^4Sr^2O^8 + 2$ Aq. Verliert bei 100° kein Wasser. Hält 52,75 Proc. SrO (Rechn. 53,61 SrO). Ohne Zweifel wurde von Bérard, Thomson und Vauquelin entweder das heiss gefällte oder ein bei 100° getrocknetes Salz untersucht. Souchay und Lenssen.

b. *Saurer.* $C^4HSrO^8 + 2$ Aq. — Nur einmal rein erhalten, als eine ziemlich concentrirte Lösung von Chlorstrontium, mit dem 1—2fachen Volum starker Salzsäure und dem 3—4fachen Volum bei 60° gesättigter Oxalsäurelösung versetzt, bei 0° einige Tage der Ruhe überlassen wurde. Stark glänzende Säulchen mit pyramidalen Endflächen, meist drusenförmig vereinigt. Hielt 34,0 Proc. SrO (Rechn. 34,4 SrO). Verwitterte an der Luft. Zersetzte sich mit kaltem Wasser nach und nach, mit heissem Wasser augenblicklich unter Bildung von normalem Salz. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 102, 37). — Auf Zusatz von wenig Oxalsäure zu concentrirten Lösungen von salpetersaurem Strontian oder Chlorstrontium wird stets normales Salz mit 5 At. Wasser (nicht mit 6 At., wie Wicke, *Ann. Pharm.* 90, 103, angibt) erhalten. Wird dagegen eine concentrirte Lösung von Oxalsäure mit wenig Chlorstrontium oder salpetersaurem Baryt versetzt, so fällt ein krystallinisches Gemenge von normalem und saurem Salz aus. Dieses erhält man auch, wenn man das normale Salz in rauchende, auf 100° erwärmte Salzsäure bis zur Sättigung einträgt. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 102, 37). Clapton (*Chem. Soc. Qu. J.*) gelangte zu ähnlichen Resultaten.

Oxalsaurer Kalk. $C^4Ca^2O^8$. — Der beim Vermischen von wässrigem Chlorcalcium mit normalem oxalsaurem Kali ausfallende Niederschlag ist lufttrocken oder nach kürzerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure $C^4Ca^2O^8 + 2$ Aq. Er besteht aus Körnern, die auch bei 300facher Vergrösserung noch nicht eckig erscheinen, ist aber nicht amorph. Hält 86,53—86,82 Proc. $C^4Ca^2O^8$ und 12,04—13,02 HO (Rechn. 87,69 $C^4Ca^2O^8$ und 12,30 HO). — Bei sehr langsamem, Monate dauerndem Zusammentreten von wässrigem normalem oxalsaurem Kali und wässrigem, schwach mit Salzsäure angesäuertem Chlorcalcium durch Diffusion entsteht ein aus zwei- und eingliedrigen, zu Dendriten vereinigten Tafeln und aus grösseren Blättchen bestehender Niederschlag, vielleicht ein Gemenge von $C^4Ca^2O^8 + 2$ Aq. und $C^4Ca^2O^8 + 4$ Aq. Verliert an der Luft, rascher im Vacuum Wasser. Aus der Lösung des oxalsauren Kalks in heisser Salpetersäure oder Salzsäure von gewöhnlicher Stärke krystallisiren zwei- und eingliedrige Blättchen, $C^4Ca^2O^8 + 2$ Aq. Halten 85,61—86,80 Proc. $C^4H^2O^8$ und 13,05 HO. Die in manchen Pflanzen (Mamillaria quadrispina, Cereus senilis, Melocactus macroacanthus etc.) ausgeschiedenen quadratischen Krystalle sind $C^4Ca^2O^8 + 6$ Aq. Sie verlieren an der Luft, rascher im Vacuum über Schwefel-

säure, $^2/_9$ ihres Gehalts an Wasser. Halten 69,55 Proc. $C^4Ca^2O^8$ (Rechn. 70,38 $C^4Ca^2O^8$). E. E. Schmidt (*Ann. Pharm.* 97, 225). — Der beim Vermischen beliebig starker Lösungen von Chlorcalcium und oxalsaurem Ammoniak in der Siedhitze, oder beim Vermischen concentrirter Lösungen in der Kälte entstehende Niederschlag ist stets $C^4Ca^2O^8 + 2$ Aq. Hält 37,91—38,26 Proc. CaO (Rechn. 38,35 CaO). Bei Anwendung verdünnter Flüssigkeiten dagegen fällt ein Gemenge von zwei- und eingliedrigem $C^4Ca^2O^8 + 2$ Aq. und viergliedrigem $C^4Ca^2O^8 + 6$ Aq. Dieses entsteht auch auf Zusatz von wenig Chlorcalcium zu einer sehr verdünnten Oxalsäurelösung. Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung von Oxalsäure mit wenig Chlorcalcium oder trägt man oxalsauren Kalk in *verdünnte* (1,05 spec. Gew.), auf 100° erwärmte Salzsäure (oder Salpetersäure) bis zur Sättigung ein, so werden mikroskopische, zwei- und eingliedrige Blättchen, $C^4Ca^2O^8 + 2$ Aq., erhalten. Wird oxalsaurer Kalk in verdünnte (1,10 spec. Gew.), 100° warme Salzsäure *nicht* bis zur Sättigung eingetragen, so krystallisiren nach langem Stehen quadratische Tafeln, $C^4Ca^2O^8 + 6$ Aq. Halten 29,91—31,30 Proc. CaO (Rechn. 30,77 CaO). Ein Salz mit 4 At. Krystallwasser ist nicht darstellbar. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 100, 311). — Der oxalsaure Kalk ist unlöslich in heissem wässrigem Chlorammonium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium, aber sehr erheblich löslich in den heissen Salzlösungen von Metallen der Magnesiagruppe. Ueberschüssiges oxalsaures Alkali schlägt ihn aus diesen Lösungen wieder nieder. Souchay und Lenssen.

Oxalsaurer Kalk mit Chlorcalcium. — Die Darstellung der von Fritsche (IV. 835) erhaltenen Verbindung $C^4Ca^2O^8 + 2 CaCl + 14$ Aq. gelang E. E. Schmidt und Souchay und Lenssen nicht. — Trägt man oxalsauren Kalk in eine auf 100° erwärmte Salzsäure von 1,20 spec. Gew. ein, so scheidet sich beim Erkalten eine schuppige Krystallmasse aus, welche, zwischen Fliesspapier gepresst, $C^4Ca^2O^8, CaCl + 24$ Aq. ist. Zerfällt mit Wasser sogleich in Chlorcalcium und oxalsauren Kalk. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 100, 317).

			Souchay u. Lenssen, Mittel
$C^4Ca^2O^8$	256,0	48,53	49,22
CaCl	55,5	10,52	10,21
24 HO	216,0	40,95	—
$C^4Ca^2O^8$, CaCl + 24 Aq	527,5	100,00	

Oxalsaure Bittererde. — Die durch Fällung mittelst oxalsauren Kalis dargestellte oxalsaure Bittererde ist stets kalihaltig. — Sie löst sich in 1500 Th. Wasser von 16° und in 1300 Th. kochendem Wasser. — Trägt man sie in heisse Salzsäure von 1,12 spec. Gew. ein, so krystallisirt beim Erkalten Oxalsäure. Souchay und Lenssen.

Oxalsaures Bittererde-Ammoniak. — a. $5 [C^4(Mg, NH^4)O^8] + 4 [C^4(2 NH^4)O^8] + 24$ Aq. — Scheidet sich aus einer gemischten Lösung von Bittererdesalz und oxalsaurem Ammoniak, welche Bittererde und Oxalsäure ($C^4H^2O^8 + 4$ Aq.) im Verhältniss von 1,0 : 6,3 enthält, nach längerem Stehen in Krystallrinden aus. Wasser zersetzt unter Ausscheidung von oxalsaurer Bittererde. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 99, 43).

			Souchay u. Lenssen
13 NH^4O	338	25,98	25,99
5 MgO	100	7,68	7,70
9 C^4O^6	648	49,77	49,61
24 HO	216	16,57	—
$5[C^4(Mg,NH^4)O^8]+4[C^4(2NH^4)O^8]+24$Aq	1302	100,00	

b. $C^4(Mg,NH^4)O^8 + 2[C^4(2NH^4)O^8] + 8Aq.$ — Man trägt in eine kochende, concentrirte Lösung von normalem oxalsaurem Ammoniak nach und nach frisch gefällte oxalsaure Bittererde ein, bis auch nach längerem Kochen nichts mehr davon gelöst wird und filtrirt heiss. Beim Erkalten scheiden sich milchweisse, schwach durchscheinende, an der Luft verwitternde, zu harten Krusten vereinigte Warzen ab. Wasser zersetzt unter Ausscheidung von oxalsaurer Bittererde; wässrige Ammoniaksalze lösen klar. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 99, 44).

			SOUCHAY u. LENSSEN
5 NH^4O	130	29,69	29,83
MgO	20	4,56	4,51
3 C^4O^6	216	49,61	49,26
8 HO	72	16,44	—
$C^4(Mg,NH^4)O^8+2[C^4(2NH^4)O^8]+8Aq$	438	100,00	

Wurde schon von KAYSER (vergl. IV. 835) erhalten, aber unrichtig analysirt.

c. $2[C^4(Mg,NH^4)O^8] + 5[C^4(2NH^4)O^8] + 18Aq.$ — Msn versetzt Bittererdelösung mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction, dann mit Salmiak bis zur Lösung des entstandenen Niederschlags und endlich mit so viel oxalsaurem Ammoniak, dass sich die vorhandene Bittererde zur Oxalsäure ($C^4H^2O^8 + 4Aq.$) wie 1 zu 12,6 verhält. Die nach längerem Stehen sich ausscheidenden Rinden werden durch Wasser zersetzt. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 99, 42).

			SOUCHAY u. LENSSEN Mittel
12 NH^4O	312	30,65	30,41
2 MgO	40	3,93	3,93
7 C^4O^6	504	49,51	49,53
18 HO	162	15,91	—
$2[C^4(Mg,NH^4)O^8]+5[C^4(2NH^4)O^8]+18Aq$	1018	100,00	

d. $C^4(Mg,NH^4)O^8 + 3[C^4(2NH^4)O^8] + 8Aq.$ — Die Mutterlauge von dem Doppelsalz „c" setzt auf Zusatz von etwas Wasser und Ammoniak nach mehreren Wochen in der Kälte milchweisse Krusten ab. Lösen sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 99, 45).

			SOUCHAY u. LENSSEN
7 NH^4O	182	32,39	—
MgO	20	3,56	3,56
4 C^4O^6	288	51,24	51,26
8 HO	72	12,81	—
$C^4(Mg,NH^4)O^8+3[C^4(2NH^4)O^8]+8Aq$	562	100,00	

Das von BRANDES (IV. 836) beschriebene Doppelsalz $C^4(Mg, NH^4)O^8) + C^4Mg^2O^8 + 2Aq.$ existirt nicht. Nach dem von BRANDES angegebenen Verfahren wurden Krystallrinden erhalten, welche 25,5 Proc. MgO, aber nur 0,7 Proc. NH^3 hielten, also oxalsaure Bittererde mit sehr kleinen Mengen eines anhängenden Bittererde-Ammoniakdoppelsalzes waren. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 99, 43).

Oxalsaures Ceroxydul. — Krystallisirt aus ziemlich concentrirter, warmer Salpetersäure bei langsamem Verdunsten über Kalihydrat

in vollkommenen Rhomboëdern. Holzmann (*J. pr. Chem.* 84, 81). — Das durch Fällung erhaltene Salz ist nach Bunsen (*Ann. Pharm.* 86, 286), wenn das Atomgewicht des Cers zu 90,962 angenommen wird, $C^4Ce^2O^8 + 2Aq$.

Oxalsaure Lanthanerde. — Der durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak in Lanthansalzlösungen entstehende weisse Niederschlag trocknet zu kreidigen Stückchen aus und ist bei 100° $C^4La^2O^8$. R. Hermann (*J. pr. Chem.* 82, 385).

Oxalsaures Didymoxyd. — Der durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak aus Didymsalzlösungen gefällte blass-röthlichweisse, käsige Niederschlag wird allmälig krystallinisch. Marignac (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 148; *Ann. Pharm.* 88, 244). R. Hermann (*J. pr. Chem.* 82, 385). Aus erwärmter Salpetersäure oder Salzsäure scheidet sich das Salz körnig-krystallinisch, oder auch in kleinen, rosenrothen, rectangulären Prismen mit pyramidalen Endflächen ab. Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Oxalsäure und stark verdünnten Mineralsäuren. Lufttrocken verliert es bei 100° 20 Proc. HO und lässt beim Glühen 44—45 Proc. DiO. Bei 100° getrocknet lässt es 55,53 Proc. DiO. Marignac.

Lufttrocken			Bei 100° getrocknet		
2 DiO	112	43,75	2 DiO	112	55,45
C^4O^6	72	28,12	C^4O^6	72	35,64
8 HO	72	28,13	2 HO	18	8,91
$C^4Di^2O^8 + 8Aq$	256	100,00	$C^4Di^2O^8 + 2Aq.$	202	100,00

Oxalsaures Süsserde-Ammoniak. $C^4(G, NH^4)O^8$. — Wird auf Zusatz von kohlensaurer Süsserde zu saurem oxalsaurem Kali in zwei- und zweigliedrigen Krystallen erhalten. Debray (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 5). Ueber weitere krystallogr. Angab. von Senarmont vergl. Rammelsberg (*Liebig-Kopp* 1857, 295). Hält im Mittel 21,67 Proc. C und 3,66 H (Rechn. 19,40 C und 3,23 H). Debray.

Oxalsaures Süsserde-Kali. C^4KGO^8. — Darstellung wie beim Ammoniak-Doppelsalz. Weiss. In kaltem Wasser wenig löslich. Hält 9,8 Proc. GO, 35,7 KO und 54,5 C^4O^6 (Rechn. 9,5 GO, 35,7 KO und 54,6 C^4O^6). Debray.

Oxalsaures Alaunerde-Natron. — Kocht man basisch-schwefelsaure Alaunerde (durch Fällung von Alaunlösung mit überschüssigem kohlensaurem Natron erhalten) längere Zeit mit einer Lösung von 1 At. kohlensaurem Natron und 3 At. Oxalsäure, so schiessen nach Monaten, am besten aus einer Lauge von 1,09 spec. Gew., zwei- und zweigliedrige Krystalle an. Luftbeständig. Schwer löslich in Wasser unter Ausscheidung von Alaunerde oder basischem Salz. Lenssen und Löwenthal (*J. pr. Chem.* 86, 314).

			Lenssen u. Löwenthal
2 NaO	62,0	17,85	17,42
Al^2O^3	51,2	14,75	15,14
2 C^4O^6	144,0	41,48	41,40
10 HO	90,0	45,92	—
$2NaO,C^4O^6 + Al^2O^3,C^4O^6 + 10Aq$	347,2	100,00	

Oxalsaure Zirkonerde. — Der in wässrigem Chlorzirkonium durch nicht überschüssige Oxalsäure entstehende weisse, schleimige, schwierig auszuwaschende Niederschlag ist nach dem Trocknen bei 100° $Zr^2O^3, C^4O^6 + Aq$. Löst sich wenig in Wasser, leicht in freier Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak. Hält 52,74—53,19 Proc. ZrO (Rechn. 52,95 ZrO). BERLIN (*J. pr. Chim.* 58, 145).

Blaues oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak. — Zwei- und eingliedrig. RAMMELSBERG (Näheres: *Pogg.* 93, 51).

Blaues oxalsaures Chromoxyd-Kali. — Zwei- und eingliedrig. RAMMELSBERG (Näheres: *Pogg.* 93, 50).

Blaues oxalsaures Chromoxyd-Natron. — Zwei- und eingliedrig. RAMMELSBERG (Näheres: *Pogg.* 93, 52). Hält 9 At. Krystallwasser. Gefunden 20,56 Proc. NaO und 16,78 Cr^2O^3 (Rechn. für $3(NaO, C^2O^3) + Cr^2O^3, 3C^2O^3 + 9Aq. = 20{,}07$ NaO und 16,39 Cr^2O^3). RAMMELSBERG.

Oxalsaures Manganoxydul. — Ist, bei 100° getrocknet, $C^4Mn^2O^8 + 4Aq$. HAUSMANN und LÖWENTHAL. — Ist, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, $C^4Mn^2O^8 + 4Aq$. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 107, 605). — Ist im lufttrocknen Zustande $C^4Mn^2O^8 + 5Aq.$, SOUCHAY und LENSSEN, nach tagelangem Trocknen bei 100° (das Wasser entweicht sehr langsam) aber wasserfrei. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 102, 47). LIEBIG (*Ann. Pharm.* 95, 116).

			SOUCHAY u. LENSSEN	LIEBIG
2 MnO	71,2	49,72	49,09	50,02
C^4O^6	72,0	50,28	—	—
$C^4Mn^2O^8$	143,2	100,00		

			SOUCHAY und LENSSEN
2 MnO	71,2	37,83	37,55
C^4O^6	72,0	38,25	—
5 HO	45,0	23,92	—
$C^4Mn^2O^8 + 5Aq$	188,2	100,00	

Oxalsaures Manganoxydul-Ammoniak. — a. $C^4Mn^2O^8 + NH^3 + 6Aq$. — Versetzt man eine kochende Lösung von oxalsaurem Ammoniak mit oxalsaurem Manganoxydul bis zur Sättigung, filtrirt und fügt zum Filtrat Ammoniak, bis es darnach riecht, so scheidet sich sogleich ein weisses oder schwach grünliches Krystallmehl aus, welches man rasch abfiltrirt und zwischen Fliesspapier presst, bis es lufttrocken ist. Mikroskopische, kurze; quadratische Prismen. Das Krystallwasser geht bei 100° fort. Wasser zersetzt rasch. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 102, 52).

			SOUCHAY und LENSSEN
2 MnO	71,2	33,24	32,62
C^4O^6	72,0	33,61	31,52
NH^3	17,0	7,93	7,79
6 HO	54,0	25,22	—
$C^4Mn^2O^8 + NH^3 + 6Aq$	214,2	100,00	

Die von WINKELBLECH angegebene Zusammensetzung ist unrichtig. (Vergleiche IV. 849.)

b. $C^4(NH^4, Mn)O^8 + 2$ Aq. — Man sättigt eine kochende, möglichst concentrirte Lösung von normalem oxalsaurem Ammoniak mit oxalsaurem Manganoxydul und filtrirt heiss. Die sich *zuerst* ausscheidenden Krusten werden zwischen Fliesspapier gepresst. Mikroskopische, quadratische Prismen. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 102, 51).

			SOUCHAY und LENSSEN
MnO	35,6	23,48	24,18
NH^4O	26,0	17,16	—
C^4O^6	72,0	47,49	46,83
2 HO	18,0	11,87	—
$C^4(NH^4,Mn)O^8 + 2$ Aq	151,6	100,00	

c. $2[C^4(NH^4, Mn)O^8 + C^4(2NH^4)O^8 + 8$ Aq. — Scheidet sich aus der Mutterlauge des vorhandenen Salzes nach 24 Stunden in der Kälte ab. Aus mikroskopischen Prismen bestehende Krystallrinden. Halten 15,24 Proc. MnO und 46,20 C^4O^6 (Rechn. 15,37 MnO und 46,63 C^4O^6). SOUCHAY und LENSSEN.

d. $C^4(NH^4,Mn)O^8 + 2[C^4(2NH^4)O^8] + 8$ Aq. — Wird die Mutterlauge des Salzes „c" mit etwas Wasser versetzt, so werden nach tagelangem Stehen warzige Krystallrinden abgeschieden. Halten 7,14 Proc. MnO und 47,48 C^4O^6 (Rechn. 7,84 MnO und 47,57 C^4O^6). SOUCHAY und LENSSEN.

Sämmtliche Manganoxydul-Ammoniak-Doppelsalze verwittern an der Luft und zersetzen sich mit Wasser. Sie sind weiss oder röthlich. SOUCHAY und LENSSEN.

Oxalsaures Manganoxydul-Kali. — Man trägt oxalsaures Manganoxydul in eine kochende Lösung von normalem oxalsaurem Kali bis zur Sättigung ein und filtrirt heiss. Die auskrystallisirenden Krusten und Drusen werden zwischen Fliesspapier gepresst. Das Krystallwasser geht bei 100° fort. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 102, 48).

			SOUCHAY und LENSSEN
KO	47,1	27,27	26,42
MnO	35,6	20,61	20,90
C^4O^6	72,0	41,69	—
2 HO	18,0	10,42	10,08
$C^4KMnO^8 + 2$ Aq	172,7	100,00	

Oxalsaures Manganoxyd-Kali. — Versetzt man die durch Schütteln von Braunstein mit saurem oxalsaurem Kali entstehende purpurrothe Flüssigkeit mit absolutem Weingeist, so krystallisiren rothe Nadeln. Werden im Lichte augenblicklich weiss und können nicht analysirt werden. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 105, 254).

Oxalsaures Manganoxydul-Natron. — Eine heiss bereitete Lösung von oxalsaurem Manganoxydul in wässrigem oxalsaurem Natron scheidet Krystallkrusten von wechselnder Zusammensetzung aus. Eine erste Krystallisation hielt 37,05 Proc. NaO und 5,22 MnO. Eine zweite hielt 32,31 Proc. NaO und 11,56 MnO (Rechn. für $C^4NaMnO^8 + C^4Na^2O^8 + 3$ Aq. = 31,0 NaO und 12,0 MnO). SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 102, 49).

Oxalsaure arsenige Säure. — Aus einer Lösung von gepulverter arseniger Säure in concentrirter, kochender Oxalsäurelösung scheidet sich erstere beim Erkalten in körnigen Krystallen wieder ab. Eine Verbindung beider scheint nicht zu existiren (vergl. IV. 849). Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 105, 255).

Oxalsaures arsenige Säure-Kali. — Krystallisirt aus einer Lösung von arseniger Säure in heisser Sauerkleesalzlösung beim Erkalten in schönen, harten, glasglänzenden Kryställchen und ist wahrscheinlich $3\,KO, AsO^3, 3\,C^4O^6 + 6\,Aq$. Hält 25,94 Proc. KO und 20,47 AsO^3 (Rechn. 27,7 KO und 19,4 AsO^3). Souchay und Lenssen.

Oxalsaures Antimonoxyd. — Man vermischt eine salzsaure Lösung von Dreifach-Chlorantimon mit kalt gesättigter, wässriger Oxalsäure. Der nach etwa 24 Stunden ausgeschiedene körnige Niederschlag wird etwas mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Er ist $C^4(H, SbO^2)O^8 + Aq$. Hält 61,14 Proc. SbO^3 und 31,33 C^4O^6 (Rechn. 62,55 SbO^3 und 29,63 C^4O^6). Das Krystallwasser geht bei 100° fort. Durch Kochen mit Wasser wird ein Theil der Oxalsäure entzogen. Bei 220° beginnt die Zersetzung. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 105, 249).

Oxalsaures Antimonoxyd-Ammoniak. — Man vermischt eine Lösung von saurem oxalsaurem Ammoniak mit überschüssigem Antimonoxyd. Aus dem Filtrat werden neben feinen Prismen des Ammoniaksalzes grössere, durchsichtige, zwei- und zweigliedrige Krystalle des Doppelsalzes erhalten. Rammelsberg (*Pogg.* 93, 64 mit näheren krystallograph. Angaben). — Trägt man Antimonoxyd in eine heisse concentrirte Lösung von saurem oxalsaurem Ammoniak ein, so scheiden sich beim Erkalten aus der dicken, ölartigen Flüssigkeit auch beim Abkühlen bis unter 0° keine Krystalle ab. Setzt man aber etwas absoluten Weingeist hinzu, so fällt voluminöses, saures, oxalsaures Ammoniak aus, und das Filtrat gibt erst nach weiterem Zusatz von etwa der 3fachen Menge absoluten Weingeists eine fernere Ausscheidung schöner, deutlicher Nadeln des Doppelsalzes. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 105, 252).

	Nach Rammelsberg:		Rammelsberg, Mittel
$2\,SbO^3$	306	36,00	35,90
$5\,NH^4O$	130	15,29	15,25
$11\,C^2O^3$	396	46,59	46,43
$2\,HO$	18	2,12	—
$5\,NH^4O, 2\,SbO^3, 11\,C^2O^3 + 2\,Aq$	850	100,00	

	Nach Souchay und Lenssen:		Souchay und Lenssen, Mittel
SbO^3	153	31,67	30,06
$3\,NH^4O$	78	16,15	15,87
$3\,C^4O^6$	216	44,73	45,87
$4\,HO$	36	7,45	—
$3\,NH^4O, SbO^3, 3\,C^4O^6 + 4\,Aq$	483	100,00	

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali. — Sättigt man eine kochende Lösung von saurem oxalsaurem Kali mit Antimonoxyd, so scheiden

sich beim Erkalten zuerst kleine, meistens undeutlich entwickelte, zwei- und eingliedrige Krystalle eines Doppelsalzes (A) 5 KO, 2 SbO^3, 11 C^2O^3 + 7 Aq. ab. Später erscheinen grössere, zweigliedrige Prismen und Tafeln eines löslicheren Doppelsalzes (B) 3 KO, SbO^3, 6 C^2O^3 + 9 Aq., zugleich mit Krystallen von saurem und übersaurem oxalsaurem Kali. Zuletzt krystallisiren grössere, durchsichtige eingliedrige Krystalle des Doppelsalzes (C) 2 KO, SbO^3, 7 C^2O^3 + 4 Aq. — Das Salz A wird durch Wasser theilweise zersetzt unter Abscheidung von Antimonoxyd und Bildung von saurem oxalsaurem Kali. Aus der Lösung krystallisirt neben viel unzersetzt gebliebenem Salz auch das Salz B. — Das Salz B löst sich klar in Wasser. Die saure Lösung trübt sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Antimonoxyd. — Das Salz C ist gleichfalls in Wasser klar löslich. Rammelsberg (*Pogg.* 93, 54, mit näheren krystallogr. Angaben. — Eine kochend mit Antimonoxyd gesättigte, heiss filtrirte, ziemlich concentrirte Lösung von saurem oxalsaurem Kali setzt nach einigen Stunden aus feinen, büschlig verwachsenen, klaren Säulchen bestehende Warzen ab. Diese sind lufttrocken 3 KO, SbO^3, 6 C^2O^8 + 12 Aq. Bei 100° entweichen 6 At. Wasser. Wasser löst leicht und ohne Zersetzung. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 105, 250).

	Salz A.		Rammelsberg, Mittel
5 KO	236	23,55	23,50
2 SbO^3	306	30,58	30,20
11 C^2O^3	396	39,57	40,00
7 HO	63	6,30	—
5 KO, 2 SbO^3, 11 C^2O^3 + 7 Aq	1001	100,00	

	Salz B.		Rammelsberg, Mittel
3 KO	141,6	23,91	24,12
SbO^3	153,0	25,88	25,40
6 C^2O^3	16,0	36,52	37,82
9 HO	81,0	13,69	—
3 KO, SbO^3, 6 C^2O^3 + 9 Aq	591,6	100,00	

	Salz C.		Rammelsberg, Mittel
2 KO	94,4	17,61	18,47
SbO^3	153,0	28,59	28,77
7 C^2O^3	252,0	47,07	45,43
4 HO	36,0	6,83	—
2 KO, SbO^3, 7 C^2O^3 + 4 Aq	535,4	100,00	

	Salz von Souchay und Lenssen.		Souchay und Lenssen, Mittel
3 KO	141,6	22,89	23,67
SbO^3	153,0	24,73	23,52
6 C^2O^3	216,0	34,92	—
12 HO	108,0	17,46	—
3 KO, SbO^3, 6 C^2O^3 + 12 Aq	618,6	100,00	

Oxalsaures Antimonoxyd-Natron. — Kocht man zweifach-oxalsaures Natron mit Wasser und überschüssigem Antimonoxyd, so setzt die heiss filtrirte Lösung beim Erkalten glänzende, zwei- und eingliedrige Krystalle ab. Rammelsberg (*Pogg.* 95, 181 mit näheren krystallographischen Angaben). Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 105, 252). — Die Krystalle sind 5 NaO, 2 SbO^3, 11 C^2O^3 + 15 Aq. Sie werden durch

Wasser unter Abscheidung von Antimonoxyd zersetzt. RAMMELSBERG. — Die Krystalle sind 5 NaO, SbO^3, 8 C^2O^3 + 20 Aq. Sie lösen sich in kaltem und heissem Wasser unzersetzt. Bei 100° entweichen 10 At. Wasser. SOUCHAY und LENSSEN.

	Krystalle von RAMMELSBERG.		RAMMELSBERG
5 NaO	156	15,62	16,41
2 SbO^3	306	31,36	30,39
11 C^2O^3	396	39,54	39,11
15 HO	135	13,48	13,21
5 NaO, 2 SbO^3, 11 C^2O^3 + 15 Aq	993	100,00	

Krystalle von SOUCHAY und LENSSEN.

	Lufttrocken.		SOUCHAY und LENSSEN.
5 NaO	156	20,08	20,20
SbO^3	153	19,69	18,81
8 C^2O^3	288	37,06	—
20 HO	180	23,17	—
5 NaO, SbO^3, 8 C^2O^3 + 20 Aq	777	100,00	

Oxalsaures Wismuthoxyd. — Fügt man eine klare Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd zu einer überschüssigen gesättigten Oxalsäurelösung, so fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Ist lufttrocken 2 BiO^3, 3 C^4O^6 + 15 Aq., hält aber bei 100° getrocknet nur noch 2 At. Krystallwasser. Wasser löst nicht, zersetzt aber bei längerer Berührung unter Bildung von basischem Salz. Salzsäure löst leicht, Salpetersäure etwas schwerer. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 105. 245).

			SOUCHAY u. LENSSEN Mittel
2 BiO^3	464	56,93	56,80
3 C^4O^6	216	26,50	26,82
15 HO	135	16,57	—
2 BiO^3, 3 C^4O^6 + 15 Aq	815	100,00	

Für das von HEINTZ (IV, 851) beschriebene Salz stellten SOUCHAY und LENSSEN die Formel BiO^3, C^4O^6 + 2 Aq. auf. Sie fanden 72,39 Proc. BiO^3. HEINTZ bestätigt aber durch Analysen von KLOSS die von ihm angegebene Zusammensetzung. Letzterer fand im Mittel 72,61 Proc. BiO^3, 23,43 C^4O^6 und 4,30 HO (Rechn. für 2 BiO^3, 2 C^4O^6 + 3 Aq. : 73,07 BiO^3, 22,68 C^4O^6 und 4,25 HO). HEINTZ (*Ann. Pharm.* 111, 205).

Oxalsaures Wismuthoxyd-Ammoniak. — Frisch gefälltes normal oxalsaures Wismuthoxyd wird in eine heisse, concentrirte Lösung von oxalsaurem Ammoniak bis zur Sättigung eingetragen und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisiren in einander verwachsene Säulchen. Lösen sich in kochendem Wasser anfangs klar, aber aus der sich bald trübenden Flüssigkeit scheidet sich krystallinisches oxalsaures Wismuthoxyd ab. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 105, 248).

			SOUCHAY und LENSSEN
BiO^3	232	15,61	15,92
15 NH^4O	390	26,24	25,92
9 C^4O^6	648	43,61	42,66
24 HO	216	14,54	—
BiO^3, 15 NH^4O, 9 C^4O^6 + 24 Aq	1486	100,00	

Oxalsaures Wismuthoxyd-Kali. — a. $BiO^3, 7 KO, 5 C^4O^6 + 24$ Aq. — Man sättigt normales oxalsaures Kali in concentrirter, heisser Lösung mit oxalsaurem Wismuthoxyd und filtrirt heiss. Beim Erkalten krystallisiren kleine, verwachsene Säulchen. Halten 28,12 Proc. KO und 20,45 BiO^3 (Rechn. 28,99 KO und 20,39 BiO^3). SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 105, 247).

b. $BiO^3, 11 KO, 7 C^4O^6 + 24$ Aq. — Krystallisirt aus der Mutterlauge von „a". Hält 15,53 Proc. BiO^3 (Rechn. 15,7 BiO^3). — Beide Salze werden durch Wasser in basisch oxalsaures Wismuthoxyd und sich lösendes oxalsaures Kali zersetzt. SOUCHAY und LENSSEN.

Oxalsaures Kadmiumoxyd. — Durch Behandlung von kohlensaurem Kadmiumoxyd mit überschüssiger Oxalsäure in der Wärme wird wasserfreies oxalsaures Kadmiumoxyd als weisses, amorphes Pulver erhalten. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 103, 314). — Der durch Fällung concentrirter Chlorkadmiumlösung mittelst überschüssiger Oxalsäure oder einer nicht zureichenden Menge von oxalsaurem Ammoniak entstehende weisse, krystallinische, aus mikroskopischen Tafeln bestehende Niederschlag ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure $C^4Cd^2O^8 + 6$ Aq. (nicht 4 Aq. wie von MARCHAND IV. 852 angegeben). A. VOGEL (*N. J. Pharm.* 28, 356). SOUCHAY und LENSSEN. Das Krystallwasser geht bei 100° vollständig fort. Der beim Erhitzen auf etwa 340° bleibende grünlichgelbe Rückstand ist nicht Kadmiumsuboxyd (vergl. MARCHAND IV, 852), sondern ein Gemenge von Kadmiumoxyd und metallischem Kadmium. VOGEL. SOUCHAY und LENSSEN. — Röthet Lackmus schwach. Löst sich in 13000 Th. kaltem und 11000 Th. kochendem Wasser, reichlicher bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Die Mineralsäuren lösen leicht, besonders beim Erwärmen. Hält 49,89 Proc. CdO (Rechn. für $C^4Cd^2O^8 + 6$ Aq. = 50,30 CdO). SOUCHAY und LENSSEN.

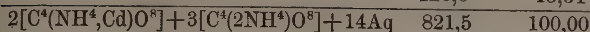
Oxalsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak. — a. $C^4Cd^2O^8 + 2NH^3 + 4$Aq. — Man sättigt wässriges Ammoniak in der Wärme mit oxalsaurem Kadmiumoxyd und filtrirt heiss. Die nach längerem Stehen auskrystallisirenden Nadeln werden zwischen Fliesspapier getrocknet. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 103, 317).

			SOUCHAY und LENSSEN Mittel
2 CdO	127,5	47,31	47,53
2 NH^3	34,0	12,62	10,20
C^4O^6	72,0	26,72	26,19
4 HO	36;0	13,35	—
$C^4Cd^2O^8 + 2 NH^3 + 4$ Aq.	269,5	100,00	

Verliert beim Liegen an der Luft rasch etwas Ammoniak, bei 100° Ammoniak und Wasser. SOUCHAY und LENSSEN.

b. $2 [C^4(NH^4, Cd)O^8] + 3 [C^4(2 NH^4)O^8] + 14$ Aq. — Scheidet sich nach dem Kochen von frisch gefälltem oxalsaurem Kadmiumoxyd mit einer Lösung von normal oxalsaurem Ammoniak aus der erkaltenden Flüssigkeit in undeutlich krystallinischen Massen ab. Löst sich schwer, aber unzersetzt in Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 95, 196).

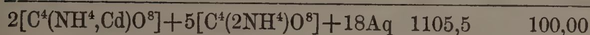
			Rammelsberg
2 CdO	127,5	15,52	15,94
8 NH^4O	208,0	25,32	25,01
5 C^4O^6	360,0	43,82	43,66
14 HO	126,0	15,34	—
$2[C^4(NH^4,Cd)O^8]+3[C^4(2NH^4)O^8]+14Aq$	821,5	100,00	



Rammelsberg nimmt in diesem Salz 16 At. HO an. Souchay und Lenssen schlagen die angenommene Formel vor, die auch besser zur Analyse stimmt.

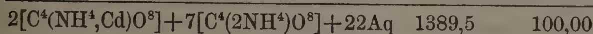
c. $2[C^4(NH^4, Cd)O^8] + 5[C^4(2NH^4)O^8] + 18$ Aq. — Trägt man in eine kochende Lösung von normal oxalsaurem Ammoniak oxalsaures Kadmiumoxyd bis zur Sättigung ein und filtrirt heiss, so scheidet sich auf Zusatz des gleichen Volums Wasser ein Haufwerk mikroskopischer quadratischer Oktäeder und Säulen aus. Verlieren ihr Krystallwasser vollständig bei 100°. Souchay und Lenssen.

			Souchay u. Lenssen Mittel
2 CdO	127,5	11,57	11,32
12 NH^4O	312,0	28,21	28,00
7 C^4O^6	504,0	45,57	45,44
18 HO	162,0	14,65	—
$2[C^4(NH^4,Cd)O^8]+5[C^4(2NH^4)O^8]+18Aq$	1105,5	100,00	



d. $2[C^4(NH^4, Cd)O^8] + 7[C^4(2NH^4)O^8] + 22$ Aq. — Sättigt man eine kochende concentrirte Lösung von normal oxalsaurem Kadmiumoxyd und lässt ohne Wasserzusatz erkalten, so krystallisiren harte Krusten. Souchay und Lenssen.

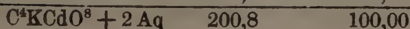
			Souchay u. Lenssen
2 CdO	127,5	9,17	8,62
16 NH^4O	416,0	29,94	29,72
9 C^4O^6	648,0	46,64	46,34
22 HO	198,0	14,25	—
$2[C^4(NH^4,Cd)O^8]+7[C^4(2NH^4)O^8]+22Aq$	1389,5	100,00	



Sämmtliche Kadmiumoxyd-Ammoniak-Doppelsalze werden durch Wasser unter Ausscheidung von oxalsaurem Ammoniak zersetzt. Sie lösen sich leicht in wässrigem Ammoniak. Sie sind unlöslich in Weingeist. Souchay und Lenssen.

Oxalsaures Kadmiumoxyd-Kali. — Normal oxalsaures Kali wird in kochender concentrirter Lösung mit oxalsaurem Kadmiumoxyd gesättigt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein schwerer, krystallinischer, aus mikroskopischen Quadratoktaëdern bestehender Niederschlag ab, der zwischen Papier gepresst wird. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 103, 316).

			Souchay und Lenssen
CdO	63,7	31,72	31,29
KO	47,1	23,45	22,91
C^4O^6	72,0	35,86	—
2 HO	18,0	8,97	—
$C^4KCdO^8 + 2$ Aq	200,8	100,00	



Oxalsaures Kadmiumoxyd-Natron. — Darstellung wie beim Kali-Doppelsalz. — Krystallinischer, aus mikroskopischen Quadratoktaëdern bestehender Niederschlag. SOUCHAY und LENSSEN.

			SOUCHAY und LENSSEN
CdO	63,7	34,50	33,95
NaO	31,0	16,79	17,30
C^4O^6	72,0	38,96	—
2 HO	18,0	9,75	—
$C^4NaCdO^8 + 2Aq$	184,7	100,00	

Oxalsaures Zinnoxydul. $C^4Sn^2O^8$. — Versetzt man eine kochende Oxalsäurelösung mit einer concentrirten Lösung von Zinnoxydul in Essigsäure, so krystallisiren glänzende Nadeln, $C^4Sn^2O^8$. BOUQUET (*N. J. Pharm.* 11, 459). Wässriges Einfach-Chlorzinn gibt mit Oxalsäure einen weissen, krystallinisch-pulvrigen Niederschlag, der auch nach sorgfältigem Trocknen bei 160—180° noch 2,85 Proc. Wasser hält. Wird er bei Luftabschluss geglüht, so bleibt Zinnoxydul mit etwas Kohle. Löst sich sehr wenig in kaltem und kochendem Wasser (wird von kochendem theilweise zersetzt, BOUQUET), leicht in einer warmen Lösung von Ammoniaksalzen, aus der er sich beim Erkalten zum Theil in kleinen Krystallen wieder ausscheidet. Löst sich nicht in Oxalsäure, schwierig in kalter, leicht in warmer verdünnter Salz- oder Salpetersäure. Hält nach dem Trocknen bei 100—160° im Mittel 63,58 Proc. SnO, 33,53 C^4O^6 und 2,85 HO, oder, wenn letzteres nicht als chemisch gebunden angesehen wird, 65,44 Proc. SnO und 34,51 C^4O^6 (Rechn. für $C^4Sn^2O^8$ = 64,96 SnO und 35,04 C^4O^6). HAUSMANN und LÖWENTHAL (*Ann. Pharm.* 89, 104).

Oxalsaures Zinnoxyd. — Aus einer nicht völlig gesättigten Lösung von frisch gefälltem Zinnoxydhydrat in warmer wässriger Oxalsäure krystallisiren beim Eindampfen glänzend weisse Blättchen mit wechselnden Mengen von Zinnoxyd. Letzteres nimmt darin beim Umkrystallisiren immer mehr ab und zuletzt krystallisirt reine Oxalsäure. — Die vollständig gesättigte Lösung von Zinnoxydhydrat in heisser Oxalsäure ist etwas milchig und gibt beim Verdunsten eine farblose Gallerte, die zu gummiartigen Stückchen austrocknet. Halten 72—80 Proc. SnO^2. Ihre oxalsaure Lösung gibt mit vielen neutralen Salzlösungen, mit Mineralsäuren, Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak weisse Niederschläge, welche sich im Ueberschuss des Ammoniaks und der Säuren, sowie in Wasser lösen, nach dem Trocknen bei 100° aber in Wasser fast unlöslich sind. Halten 83,28—83,64 Proc. SnO^2, 6,64—6,78 C^4O^6 und 9,72—9,94 HO (Rechn. für $12\,SnO^2 + C^4O^6 + 12\,HO$ = 83,30 SnO^2, 6,68 C^4O^6 und 10,02 HO). HAUSMANN und LÖWENTHAL (*Ann. Pharm.* 89, 106).

Oxalsaures Zinnoxydul-Ammoniak. — Man löst oxalsaures Zinnoxydul in kochendem, concentrirtem, wässrigem oxalsaurem Ammoniak und versetzt die erkaltete Lösung mit Weingeist. Nach längerem Stehen krystallisiren sternförmig gruppirte Nadeln. Verwittern an der Luft. Lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist. HAUSMANN und LÖWENTHAL (*Ann. Pharm.* 89, 106). RAMMELSBERG (*Pogg.* 95, 195).

			HAUSMANN u. LÖWENTHAL	RAMMELSBERG
SnO	66,82	38,44	38,00	38,63
NH^4O	26,00	14,95	15,60	—
C^4O^6	72,00	41,42	40,52	40,23
HO	9,00	5,19	—	—
$C^4(SnNH^4)O^8 + Aq$	173,82	100,00		

Gleichzeitig, und ausschliesslich, wenn kein Weingeist zugesetzt wird, bilden sich feine Nadeln, $C^4(Sn,NH^4)O^8 + 3$ Aq. Halten 34,33 Proc. SnO und 36,73 C^4O^6 (Rechn. 34,83 SnO und 37,54 C^4O^6). RAMMELSBERG.

Oxalsaures Zinnoxydul-Kali. — Krystallisirt aus einer Lösung von frisch gefälltem oxalsaurem Zinnoxydul in heissem, wässrigem normal oxalsaurem Kali. Wasserklare, eingliedrige Säulen. Röthen Lackmus. Schmecken zehr süss und hernach scharf. Lösen sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Weingeist. BOUQUET (*N. J. Pharm.* 11, 459). HAUSMANN und LÖWENTHAL. RAMMELSBERG.

			HAUSMANN u. LÖWENTHAL	RAMMELSBERG
SnO	66,82	34,27	34,68	34,79
KO	47,20	24,20	24,35	24,17
C^4O^6	72,00	36,91	36,30	36,93
HO	9,00	4,62	4,67	—
$C^4KSnO^8 + Aq$	195,02	100,00		

Oxalsaures Zinnoxydul-Natron. — Gleicht dem vorhergehenden Salz. HAUSMANN und LÖWENTHAL.

Oxalsaures Thalliumoxyd. — a. *Normales.* $C^4Tl^2O^8$. — Kleine, flache Plättchen mit quadratischen Flächen. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Vinäther. F. KUHLMANN (*Compt. rend.* 55, 607).

b. *Saures.* C^4HTlO^8. — Scheidet sich beim Erhitzen der Lösung des normalen Salzes in glimmerartigen Blättchen aus, die in der Wärme leicht verwittern. F. KUHLMANN.

Oxalsaures Eisenoxydul. — Beim Erhitzen des Salzes $C^4Fe^2O^8 + 4$ Aq auf 150—160° entweicht 1 At. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen unter Luftabschluss werden etwa 56 Maass Kohlenoxydgas auf 68 Maass Kohlensäuregas erhalten. Es hinterbleibt Eisenoxydul mit nur wenig metallischem Eisen. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 95, 116). A. VOGEL (*N. Jahrb. Pharm.* 3, 274). Löst sich in 4500 Th. kaltem und 3810 Th. heissem Wasser. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 105, 255).

Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak. — Hält 6 At. Aq. Zwei- und eingliedrig. Isomorph mit dem oxalsauren Eisenoxyd-Kali. RAMMELSBERG (*Pogg.* 93, 24). Die Analyse von BUSSY (IV, 856) bezieht sich nicht auf krystallisirtes Salz, wie irrthümlich angegeben, sondern auf entwässertes.

Oxalsaures Eisenoxydul-Kali. $C^4KFeO^8 + 2$ Aq. — Man löst oxalsaures Eisenoxydul in heissem, wässrigem normal oxalsaurem Kali. Auf Zusatz von Weingeist scheiden sich braunrothe Oeltropfen ab, die zu einer gelben Krystallmasse erstarren. Hält 27,10 Proc. KO (Rechn. 27,21 KO). SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 105, 255).

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali. — Hält 6 At. Aq. Zwei- und eingliedrig. RAMMELSBERG. (Nähere krystallograph. Angaben s. *Pogg.* 93, 24).

Oxalsaures Eisenoxyd-Natron. — Hält 9 At. Krystallwasser. Krystallisirt zwei- und eingliedrig. RAMMELSBERG. (Nähere krystallograph. Angaben s. *Pogg.* 93, 24).

			Rammelsberg
3 NaO	93,6	19,87	19,19
Fe^2O^3	80,0	17,02	17,12
3 C^4O^6	216,0	45,90	46,44
9 HO	81,0	17,21	—
$C^{12}Na^3Fe^2O^{24}$ + 9 Aq	470,6	100,00	

Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali. $C^4KCoO^8 + 6$ Aq. — Rhombische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung. Halten 21,13 Proc. KO, 18,37 CoO und 33,40 C^4O^6 (Rechn. 22,38 KO, 17,79 CoO und 34,18 C^4O^6). Rammelsberg (*Pogg.* 95, 197 mit genaueren krystallograph. Angaben).

Oxalsaures Nickeloxydul-Kali. $C^4KNiO^8 + 6$ Aq. — Hält 22,23 Proc. KO, 17,98 NiO und 34,04 C^4O^6 (Rechn. 22,38 KO, 17,82 NiO und 34,18 C^4O^6). Rammelsberg (*Pogg.* 95, 198).

Oxalsaures Nickelkobaltoxydul-Ammoniak. $2\,C^4CoNiO^8 + 4\,NH^3 + 9$ Aq. — Krystallisirte zufällig aus einer Lösung von kobalthaltigem oxalsaurem Nickeloxydul in Ammoniak, nachdem das weisse Nickelsalz bereits abgeschieden war. Durchsichtige, kirschrothe, eingliedrige Prismen. Ein Theil des Krystallwassers entweicht schon beim Stehen über Chlorcalcium, alles bei 100°. Rautenberg (*Ann. Pharm.* 113, 360).

			Rautenberg, Mittel
2 CoO	74	16,78	16,06
2 NiO	74	16,78	16,65
4 NH^3	68	15,42	16,59
2 C^4O^6	144	32,65	33,47
9 HO	81	18,37	17,60
$2C^4CoNiO^8 + 4NH^3 + 9Aq$	441	100,00	

Oxalsaures Kupferoxyd. Ist bei 100° getrocknet $C^4Cu^2O^8 + 2$Aq. Hält 47,77 Proc. CuO, 41,74 C^4O^6 und 10,49 HO (Rechn. 47,06 CuO, 42,35 C^4O^6 und 10,59 HO). Hausmann und Löwenthal. — Ist lufttrocken $C^4Cu^2O^8 +$ Aq. Hält 49,85 Proc. CuO, 44,75 C^4O^6 und 5,29 HO (Rechn. 49,50 CuO, 44,88 C^4O^6 und 5,61 HO). J. Löwe (*J. pr. Chem.* 79, 425).

Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak. $C^4(NH^4, Cu)O^8 + 2$ Aq. — Eingliedrig. Rammelsberg (*Pogg.* 95, 188 mit näheren krystallogr. Angaben).

Oxalsaures Kupferoxyd-Kali. — Das Salz mit 2 At. HO krystallisirt eingliedrig. Rammelsberg (*Pogg.* 95, 184 mit näheren krystallogr. Angaben).

Oxalsaures Kupferoxyd-Lithion. $C^4LiCuO^8 + 2$ Aq. — Krystallisirt aus einer Lösung von Kupferoxyd in saurem oxalsaurem Lithion beim freiwilligen Verdunsten in blauen Krystallen. Zersetzt sich mit Wasser. Troost (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 103).

Oxalsaures Quecksilberoxydul. — Das durch Fällung erhaltene Salz ist im lufttrocknen Zustande $C^4Hg^4O^8$ mit etwas nicht ohne Zersetzung auszutreibendem hygroskopischem Wasser. Hält 84,67 Proc. Hg^2O (Rechn. für $C^4Hg^4O^8$ = 85,24 Hg^2O). — Zerfällt schon bei 100° langsam in Oxydsalz und metallisches Quecksilber. — Völlig wasserfrei erhält man das oxalsaure Quecksilberoxydul durch Erhitzen von oxalsaurem Quecksilberoxyd auf 164°. So dargestellt ist es noch bei

175° beständig. — Ist völlig unlöslich in Wasser, Weingeist und Vinäther, zersetzt sich aber bei längerem Kochen mit Wasser theilweise in Quecksilber und oxalsaures Quecksilberoxyd, von welchem etwas in Lösung geht. — Heisse Salpetersäure löst leicht, ebenso wässriges Cyankalium und Schwefelcyankalium, letztere unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Beim Erwärmen mit oxalsaurem Kali bildet sich unter Quecksilber-Abscheidung oxalsaures Quecksilberoxyd-Kali. Kali und Natron zersetzen unter Bildung von schwarzem Quecksilberoxydul. Souchay und Lenssen (*Ann. Pharm.* 103, 308).

Oxalsaures Quecksilberoxyd. — Wird nur rein erhalten, indem man zu einer stark überschüssigen Lösung von Oxalsäure eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd setzt. Das lufttrockne Salz ist *wasserfrei*. Hält 74,13—74,49 Proc. HgO (Rechn. für $C^4Hg^2O^8 = 75{,}00 HgO$). — Explodirt durch Stoss und Schlag mit grosser Heftigkeit. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 162° verzischt es ziemlich heftig zu oxalsaurem Quecksilberoxydul, das bei stärkerer Hitze weiter in Kohlensäure und metallisches Quecksilber zerfällt. — Löst sich in kaltem Wasser, Weingeist und Vinäther gar nicht, in kochendem Wasser spurweise. Löst sich nicht in heisser Oxalsäure, leicht in Salpetersäure, am besten in Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung krystallisirt Einfach-Chlorquecksilber. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salmiaklösung bildet sich unter Kohlensäure-Entwicklung Halb-Chlorquecksilber und oxalsaures Ammoniak. $2\,C^4Hg^2O^8 + 2\,NH^4Cl = 2\,Hg^2Cl + C^4(2\,NH^4)O^8 + 4\,CO^2$. Souchay und Lenssen.

Basisch oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak. — Wird stets von sehr wechselnder Zusammensetzung erhalten. Ein mit möglichst wenig Ammoniak dargestelltes Präperat, welches mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier im Dunkeln getrocknet war, hielt 92,19 Proc. Hg^2O, 4,22 C^4O^6, 0,63 NH^3 und 2,96 HO. Souchay und Lenssen.

Oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. — Trägt man oxalsaures Quecksilberoxyd in kochendes, wässriges, normales oxalsaures Ammoniak bis zur Sättigung ein und filtrirt heiss, so krystallisiren beim Erkalten weisse, mikroskopische Säulchen, die sich im Lichte rasch unter Bildung von Kohlensäure und oxalsaurem Quecksilberoxydul zerlegen. Wasser zersetzt. In höherer Temperatur verzischt es ruhig ohne Rückstand. Souchay und Lenssen.

			Souchay und Lenssen
HgO	108	48,22	49,60
NH^4O	26	11,60	13,24
C^4O^6	72	32,14	—
2 HO	18	8,04	—
$C^4(NH^4,Hg)O^8+2Aq$	224	100,00	

Oxalsaures Quecksilberoxyd-Kali. — Wird wie das Quecksilberoxyd-Ammoniak-Doppelsalz erhalten. Kleine, weisse, irisirende Schuppen, unter dem Mikroskop als quadratische Säulchen erscheinend. — Färbt sich beim Erwärmen auf 100°, sowie im Lichte schwarz

und zersetzt sich in höherer Temperatur ruhig unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes von kohlensaurem Kali. Löst sich nicht in Weingeist und Vinäther. SOUCHAY und LENSSEN.

			SOUCHAY und LENSSEN
HgO	108	44,07	44,60
KO	47,1	19,22	19,46
C^4O^6	72,0	29,37	—
2 HO	18,0	7,34	—
C^4KHgO^8+2Aq	245,1	100,00	

Oxalsaures Quecksilberoxydul mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. — Scheidet sich nach beendigter Reaction beim Erkalten als weisses, körnig krystallinisches Salz aus, wenn man eine Lösung von 2 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure bei 60° mit 10 Th. reinem Methylalkohol versetzt. Beim Verdampfen der Mutterlauge wird noch mehr erhalten. Verzischt bei 140° ohne Rückstand. Löst sich nicht in Wasser und Weingeist, schwierig in verdünnter, leicht in starker Salpetersäure. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser wieder gefällt. v. GILM (*Wien. Akad. Ber.* 30, 125).

			v. GILM
4 C	24	3,7	4,5
N	14	2,1	2,1
14 O	112	17,3	—
5 Hg	500	76,9	76,4
$C^4Hg^4O^8+HgO,NO^5$	650	100,0	

Oxalsaures Quecksilberoxydul mit Cyanquecksilber. — Sättigt man mässig concentrirte wässrige Blausäure nach und nach mit Quecksilberoxyd, löst die entstandene Salzmasse in kochendem Wasser und entfernt das aus der Lösung zuerst auskrystallisirende Cyanquecksilber, so setzt die Mutterlauge bei weiterem Verdampfen glimmerartige Schuppen ab. Diese färben sich im directen Sonnenlicht, detoniren beim Erhitzen, lösen sich in Wasser und zersetzen sich bei stundenlangem Kochen damit unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber SAINTE-ÈVRE (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 461).

			SAINTE-ÈVRE, Mittel
20 C	120	8,02	7,62
8 N	112	7,48	7,60
8 O	64	4,29	—
12 Hg	1200	80,21	79,64
$C^4Hg^4O^8+8\,HgC^2N$	1496	100,00	

Oxalsaures Silberoxyd. $C^4Ag^2O^8$. — Weisser, krystallinischer Niederschlag, aus kleinen, mikroskopischen Säulen bestehend. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 103, 311). Spec. Gew. 4,96. HUSEMANN (*Liebig-Kopp* 1860, 17). Hält etwa 2 Proc. Wasser hartnäckig zurück. HAUSMANN und LÖWENTHAL (*Ann. Pharm.* 89, 109).

			HAUSMANN und LÖWENTHAL (nach Abzug d. hygrosk. Wassers)	SOUCHAY u. LENSSEN
2 AgO	236	76,31	76,83	75,73
C^4O^6	72	23,69	—	—
$C^4Ag^2O^8$	308	100,00		

Oxalsaures Silberoxyd mit Ammoniak. $C^4Ag^2O^8 + 4\,NH^3$. — Bildet sich beim Auflösen von oxalsaurem Silberoxyd in wässrigem Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak. Zur Darstellung leitet man über oxalsaures Silberoxyd so lange trocknes Ammoniakgas, bis keine Wärmeentwicklung mehr stattfindet. Schwammige Masse. Leicht löslich in Wasser. Säuren fällen aus der Lösung oxalsaures Silberoxyd. Hält 17,30 Proc. NH^3 (Rechn. 18,28 NH^3). SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 103, 313).

Oxalsaures Silberoxyd-Kali existirt nicht. SOUCHAY u. LENSSEN.

Oxalsaures Platinoxydul-Natron. — Die von DÖBEREINER (IV. 868) als oxalsaures Platinoxydul beschriebenen kupferrothen Nadeln sind das Natron-Doppelsalz $C^4NaPtO^8 + 4\,Aq$. Sie werden mit wässrigem und zuletzt mit wasserfreiem Weingeist gewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst. Lösen sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser mit grünlicher Farbe. Halten 44,44 Proc. PtO und 12,0 NaO (Rechn. 43,49 PtO und 12,60 NaO). — Aus der Mutterlauge scheiden sich Krystallisationen mit grösserem Natrongehalt ab. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann. Pharm.* 105, 256).

Oxalsaures Methylamin. — a. *Normales.* $C^4(2\,C^2NH^6)O^8$. — Krystallisirt schwierig aus einer mit Methylamin gesättigten Oxalsäurelösung. Hält 59,6 Proc. $C^4H^2O^8$ (Rechn. 59,2 $C^4H^2O^8$). WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 443).

b. *Saures.* — Man versetzt das normale Salz mit eben so viel Säure, als es schon enthält. — Krystallisirt aus weingeistiger Lösung in kleinen Lamellen. WURTZ.

Oxalsaures Guanidin. $C^2N^3H^5, C^4H^2O^8$. — Sättigt man wässriges kohlensaures Guanidin mit Oxalsäure und fügt dann noch eine der verbrauchten gleiche Menge von letzterer hinzu, so krystallisirt farbloses zweifach-oxalsaures Guanidin. Hält 2 At. bei 100° entweichendes Krystallwasser. Löst sich schwer in kaltem Wasser. Hält lufttrocken 11,2 Proc. HO (Rechn. 10,8 HO) und bei 100° getrocknet 25,2 Proc. C, 29,5 N und 4,9 H (Rechn. 24,2 C, 28,2 N und 4,7 H). STRECKER (*Ann. Pharm.* 118, 159).

Oxalsaures Quadrimethylstiboniumoxyd. $C^4(2(C^2H^3)^4Sb)O^8$. — Man sättigt Quadrimethylstiboniumoxydhydrat mit Oxalsäure. — Deutliche, etwas zerfliessliche Krystalle mit viel Krystallwasser. LANDOLT (*Ann. Pharm.* 84, 44).

Oxalsaures Telluräthyloxyd. $2\,C^4H^5TeO,C^4O^6 + 2(C^4H^5TeO,HO)$. — Wird wie das essigsaure Salz (vergl. S. 198) dargestellt. — Klare, kurze Prismen. Schmelzen beim Erhitzen unter Zersetzung. Lösen sich schwer in Wasser. Halten 14,86 Proc. C^4O^6 (Rechn. 14,56 C^4O^6). WÖHLER (*Ann. Pharm.* 84, 69).

Gepaarte Verbindungen der Sauerstoffkerne C^4H^3O *und* $C^4H^2O^2$.

* Acetopyrophosphorige Säure. $3HO, C^4H^3O, O^2, 2PO^3$. (IV. 871.)

N. Menschutkin (1865). *Compt. rend.* 59, 295; *Ann. Pharm.* 133, 317.

$\left.\begin{matrix}(\overset{'''}{P})^2\\ (C^4H^3O^2)H^3\end{matrix}\right\}O^{10}$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Durch Erhitzen von gleichen Atomen Chloracetyl und Phosphorigsäurehydrat. $2C^4ClH^3O^2 + 2(PO^3, 3HO) = 3HO, C^4H^3O^3, 2PO^3 + C^4H^4O^4 + 2HCl$. Man erhitzt 50—55 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120° mit der Vorsicht, dass man die entstehende Salzsäure durch 2—3maliges Oeffnen des Rohrs wiederholt entweichen lässt. Die gebildete Säure wird durch längeres Trocknen bei 100° im Kohlensäurestrom von Essigsäure und Salzsäure befreit, dann durch Sättigen mit Kali in das gut krystallisirende Kalisalz verwandelt, aus welchem man durch Fällung mittelst Bleizucker das Bleisalz darstellt. Dieses wird unter Wasser durch Hydrothion zerlegt, worauf man die abfiltrirte wässrige Säure zum Syrup verdunstet und dann über Schwefelsäure erstarren lässt.

Eigenschaften. Weisse, krystallinische, etwas zerfliessliche Masse mit 4 At. Krystallwasser, die bei 100° entweichen. (Gefunden 16,10 Proc. HO, berechnet 16,07 HO).

Bei 100° getrocknet.			Menschutkin
4 C	24	12,76	11,90
6 H	6	3,18	3,60
12 O	96	51,09	—
2 P	62	32,97	33,45
$3HO, C^4H^3O^3, 2PO^3$	188	100,00	

Zersetzungen. Beim *Erhitzen* tritt ohne vorherige Schmelzung Zersetzung ein unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Verbindungen. Acetopyrophosphorigsaures Kali. — Zwei- und eingliedrige Krystalle mit 5 At. Krystallwasser, von denen 3 At. bei 110°, die beiden übrigen bei 120° entweichen.

Bei 110° getrocknet.			Menschutkin
4 C	24	8,51	8,35
6 H	6	2,02	2,07
14 O	112	39,74	—
2 P	62	21,98	22,14
2 K	78	27,65	27,55
$2KO, HO, C^4H^3O^3, 2PO^3 + 2HO$	282	100,00	

Die Krystalle verwittern rasch. Beim Kochen mit wässrigem Kali werden sie unter Bildung von essigsaurem und phosphorigsaurem Kali zersetzt. — Sie lösen sich sehr leicht in Wasser.

Acetopyrophosphorigsaurer Baryt. $2BaO, HO, C^4H^3O^3, 2PO^3$. — Durch Fällung des Kalisalzes mit einem löslichen Barytsalz. — Weisser, krystallinischer Niederschlag. Hält 19,36 Proc. P und 43,00 Ba (Rechn. 19,10 P und 42,40 Ba).

Acetopyrophosphorigsaures Bleioxyd. $3PbO, C^4H^3O^3, 2PO^3$. — Weisser Niederschlag. Hält 4,61 Proc. C, 0,97 H, 12,12 P und 62,19 Pb (Rechn. 4,84 C, 0,60 H, 12,51 P und 62,66 Pb). Menschutkin.

Oxalformester. $C^8H^6O^8 = 2\,C^2H^3O, C^4O^6$. (IV. 871.)

Oxalsäure-Methyläther = $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\(C^2H^3)^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Eigenschaften. Schmilzt bei 50°, Kopp. Siedet bei 163°,5, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 1). Spec. Gew. bei 50° = 1,1566, Kopp (*Ann. Pharm.* 95, 307).

Oxalvinester. $C^{12}H^{10}O^8 = 2\,C^4H^5O, C^4O^6$. (IV. 874.)

Oxalsäure-Aethyläther = $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Darstellung. Zu 2. Die von Mitscherlich empfohlene Weingeistmenge ist zu gross. Man übergiesst in einem Kolben entwässerte Oxalsäure mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten Weingeists und destillirt, bis die Temperatur auf 120° gestiegen ist. Dann wechselt man die Vorlage und sammelt das bis 155° Uebergehende, was im Wesentlichen aus Ameisenvinester besteht. Die Temperatur erhöht sich nun rasch auf 186°, und es geht reiner Oxalvinester über, der in besonderer Vorlage aufgefangen wird. Löwig (*J. pr. Chem.* 83, 129 und 84, 1). — Zu 6. Die Ausbeute ist am beträchtlichsten, wenn man ein Gemenge von 2,5 Th. Sauerkleesalz, 4 Th. Weingeist und 4 Th. Vitriolöl sogleich und möglichst rasch destillirt. Toussaint (*Ann. Pharm.* 120, 237). — 7. Man lässt zu einem in einer Retorte auf 150—180° erhitzten innigen Gemenge von 18 Th. entwässerter Oxalsäure und 10 Th. saurem schwefelsaurem Kali in kleinen Portionen eine Mischung von 25 Th. wasserfreiem Weingeist und 25 Th. Vitriolöl fliessen, giesst das zuerst Uebergehende zurück und destillirt dann mit der Vorsicht zu Ende, dass die Temperatur nicht unter 150° herabsinkt. Man erhält 70 Proc. der berechneten Menge an reinem Oxalvinester. Kolbe und Kalle (*Ann. Pharm.* 119, 173).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,086 bei 12°, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 1), 1,0815 bei 18°,2, Kopp (*Ann. Pharm.* 94, 257), 1,0824 bei 15° (auf Wasser von 4° bezogen), Mendelejeff (*Compt. rend.* 50, 52). — Siedet bei 186° unter 334,7 Paris. Linien Druck, Delffs, bei 184°,8 unter 0,7249 Met. Druck, Kopp.

Zersetzungen. Zu 7. Bei Behandlung mit *Natriumamalgam* entsteht, wenn die Temperatur sich nicht über 40° erhöht, ohne Gasentwicklung eine graue, dicke Masse, welche an Vinäther Desoxal-Vinester (s. unten) abtritt. Sie enthält ausserdem gährungsfähigen Zucker, oxalsaures Natron und wenigstens noch ein anderes Natronsalz. Löwig (*J. pr. Chem.* 83, 129). — 8, Erhitzt man den Ester mit *Harnstoff* im zugeschmolzenen Rohr auf 125°, so entstehen Oxamid, Allophanvinester und Weingeist. Hlasiwetz uud Grabowsky (*Ann. Pharm.* 134, 115).

Wein-Oxalsäure. $C^4H^6O^2, C^4O^6 = HO, C^2O^3 + C^4H^5O, C^2O^3$. (IV. 878.)

Aethyloxalsäure = $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^4H^5, H\end{matrix}\right\}O^4$ der Typentheorie.

Zerfällt beim Erhitzen mit Glycerin auf 100° in Ameisenvinester und Kohlensäure. $C^4H^6O^2, C^4O^6 = C^4H^5O, C^2HO^3 + 2\,CO^2$. Church (*N. Phil. Mag. J.* 11, 527).

*Oxal-Formevinester. $C^{10}H^8O^8 = C^2H^3O, C^4H^5O, C^4O^6$. (IV. 879.)

Chancel (1850). *Laur.* und *Gerh. C. R.* 1850, 369 und 403; *Liebig-Kopp* 1850, 469.

Oxalvinomethylid, Oxalmethylovinid, Chancel. *Oxalsaures Aethyloxyd-Methyloxyd. Oxalsäure Methyl-Aethyläther* der Typentheorie = $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^2H^3,C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4$.

Darstellung. Gleiche Atome methylschwefelsaures Kali und bei 100° im Vacuum getrocknetes weinoxalsaures Kali werden innig gemengt und im Sandbad bei schwachem Feuer destillirt. Das Destillat wird wiederholt über Kochsalz rectificirt, um eine schwefelhaltige Verunreinigung zu entfernen, über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt über Bleioxyd rectificirt.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1,27 spec. Gew. bei 12°. Dampfdichte 4,677. Siedet bei 160—170°. Riecht schwach aromatisch.

			Chancel		Maass	Dichte
10 C	60	45,45	45,40	C-Dampf	10	4,1600
8 H	8	6,06	6,10	H-Gas	8	0,5544
8 O	64	48,49	—	O-Gas	4	4,4372
C^2H^3O,C^4H^5O,C^4O^6	132	100,00		Ester-Dampf	2	9,1516
					1	4,5758

Zersetzungen. Brennt mit heller blaugesäumter Flamme. — Kochendes *Wasser* löst unter Zersetzung zu Holzgeist, Weingeist und Oxalsäure. — Wässriges *Ammoniak* zersetzt augenblicklich unter Ausscheidung von Oxamid. Chancel.

* Aethylbisulfid. $C^8H^6S^4O^4 = (C^4H^3O^2)^2, S^4 = 2\,C^4H^2O^2, S^2, 2\,HS$. (IV. 879.)

Kekulé und Linnemann (1862). *Ann. Pharm.* 123, 278; *Chem. Centr.* 1862, 945; *Chim. pure* 5, 140.

Bildung und Darstellung. Durch Behandlung thiacetsaurer Alkalien oder des thiacetsauren Baryts mit Jod. $2\,C^4H^3KS^2O^2 + 2\,J = 2\,KJ + (C^4H^3O^2)^2, S^4$. — Man trägt in die schwach saure Lösung des thiacetsauren Salzes allmälig das Jod bis zur bleibenden Bräunung ein und nimmt den Ueberschuss des letzteren durch etwas thiacetsaures Salz wieder fort. Das ausgeschiedene gelbe Oel wird mit kaltem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und längere Zeit einer Temperatur von 15—17° ausgesetzt. Ein Theil krystallisirt. Das flüssig gebliebene wird abgegossen und aufs Neue der Krystallisation überlassen. Die schon heller gewordenen Krystalle verlieren durch Schmelzen und nochmaliges Krystallisiren noch mehr an Farbe, können aber nur so völlig farblos erhalten werden, dass man sie in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff löst und in der erkälteten Lösung durch ein hineingelegtes Stück festes Aethylbisulfid die Krystallisation einleitet.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, bis 2 Centimeter lange und ½ Centimeter dicke Krystalle. Schmelzen bei 20°. Riechen eigenthümlich, etwas hepatisch. Halten 42,77 — 42,91 Proc. S (Rechn. 42,66 S).

Zersetzungen. Zersetzt sich beim *Erhitzen*, wobei zuerst Thiacetsäure, später dunkler gefärbte Destillate erhalten werden, während Schwefel und Kohle zurückbleiben. — Beim Kochen mit *Wasser* wird Schwefel abgeschieden und Thiacetsäure gebildet. — Verdünnte *Salpetersäure* zersetzt zu Schwefelsäure und Essigsäure, concentrirte zerstört augenblicklich mit Explosion. — *Alkalien* zersetzen rasch. Bei Behandlung mit *Quecksilber* entsteht schon weit unter 100° Schwefelquecksilber, jedoch ist das andere Product nicht schwefelfrei.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, aber leicht in *Schwefelkohlenstoff, Weingeist* und *Vinäther.* KEKULÉ und LINNEMANN.

*Cyanacetyl. $C^6NH^3O^2 = C^4H^2O^2,C^2NH = C^4H^3O^2,C^2N$. (IV. 879).

H. HÜBNER (1861). *Ann. Pharm.* 120, 330; *Chim. pure* 4, 177. — *Ann. Pharm.* 124, 315; *Chem. Centr.* 1863, 220; *Chim. pure* 5, 333.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt Chloracetyl mit Cyansilber im geschlossenen Rohr 1—2 Stunden auf 100°, destillirt und sammelt bei wiederholter Destillation das bei 93° Uebergehende.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser. Dampfdichte 2,40. Kocht bei 93°. Riecht nach Blausäure und Essigsäure.

			HÜBNER, Mittel		Maass	Dichte
6 C	36	52,18	52,12	C-Dampf	6	2,4960
3 H	3	4,34	5,01	H-Gas	3	0,2079
N	14	20,29	20,14	N-Gas	1	0,9706
2 O	16	23,19	—	O-Gas	1	1,1093
$C^4H^3O^2,C^2N$	69	100,00		Cyanacetyl-Dampf	2	4,7838
					1	2,3919

Zersetzungen. Löst sich allmälig in *Wasser* unter Zersetzung in Blausäure und Essigsäure. — Verwandelt sich an der *Luft* in Krystalle, die sich in Wasser lösen. — Geht beim Aufbewahren in mit Kork verschlossenen Gefässen oder beim Behandeln mit *Natrium* oder festem *Kalihydrat* in ein in Wasser unlösliches Oel über, welches nach dem Waschen mit Wasser zu festem Bicyanbiacetyl erstarrt. HÜBNER.

*Bicyanbiacetyl. $C^{12}N^2H^6O^4 = 2\,C^4H^2O^2, 2\,C^2NH = 2\,C^4H^3O^2, 2\,C^2N$. (IV. 879.)

H. HÜBNER (1861). *Ann. Pharm.* 120, 335; *Chim. pure* 4, 177. — *Ann. Pharm.* 124, 315; *Chem. Centr.* 1863, 220; *Chim. pure* 5, 333.

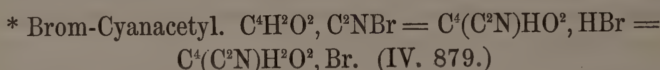
Darstellung s. beim Cyanacetyl.

Eigenschaften. Grosse Tafeln. Schmelzen bei 69° und sieden bei 170°. Dampfdichte 4,9—5,0.

			Hübner, Mittel		Maass	Dichte
12 C	72	52,18	52,09	C-Dampf	12	4,9920
6 H	6	4,34	5,02	H-Gas	6	0,4158
2 N	28	20,29	19,89	N-Gas	2	1,9412
4 O	32	23,19	—	O-Gas	2	2,2186
$2\,C^4H^3O^2, 2\,C^2N$	138	100,00		Bicyanbiacetyl-	2	9,5676
				Dampf	1	4,7838

Zersetzungen. Zersetzt sich beim Erhitzen mit *Wasser* im zugeschmolzenen Rohr, sowie beim Erhitzen mit starker *Schwefelsäure* oder mit wässrigem *Kali* in Blausäure und Essigsäure. Beim Erhitzen mit *salpetersaurem Silberoxyd* wird Cyansilber gebildet.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, aber in *Vitriolöl*, concentrirtem wässrigem *Ammoniak*, starker *Essigsäure*, *Weingeist* und *Vinäther*. Hübner.


* Brom-Cyanacetyl. $C^4H^2O^2, C^2NBr = C^4(C^2N)HO^2, HBr =$
$C^4(C^2N)H^2O^2, Br$. (IV. 879.)

H. Hübner (1862). *Ann. Pharm.* 124, 322. — *Ann. Pharm.* 131, 66.

Cyanessigsäurebromid.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von Einfach-gebromtem Bromacetyl auf Cyansilber. Letzteres wird in einem gekühlten Rohr mit dem mit Chloroform verdünnten gebromten Bromacetyl übergossen, darauf das Rohr zugeschmolzen und eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Der vinätherische Auszug setzt beim Verdunsten zuerst lange, weisse, sehr schwer lösliche Nadeln von *Brom-Cyanacetyl*, darauf grosse, durchsichtige Tafeln von leicht löslichem *Cyan-Bromacetyl* ab. Erstere werden aus viel kochendem Chloroform oder Vinäther oder aus einem sie leichter lösenden Gemisch von Eisessig und Chloroform umkrystallisirt.

Eigenschaften. Lange, weisse Nadeln, oder, wenn aus Eisessig und Chloroform krystallisirt, kleine, reguläre Würfel.

			Hübner, Mittel
6 C	36	24,33	24,05
N	14	9,45	8,80
2 H	2	1,35	2,15
2 O	16	10,82	—
Br	80	54,05	54,07
$C^4(C^2N)HO^2, HBr$	148	100,00	

Zersetzungen. Bei längerem Kochen mit *Wasser* oder bei Behandlung mit *Kali* entsteht Hydrobrom-Ammoniak resp. Ammoniak und Bromkalium neben Cyanessigsäure.

Verbindungen. Sehr schwer löslich in *Chloroform* und *Vinäther*, besser löslich in einer Mischung von *Eisessig* und *Chloroform*. Hübner.


*Cyan-Bromacetyl. $C^4BrHO^2, C^2NH = C^4BrH^2O^2, C^2N$. (IV. 879.)

H. Hübner (1864). *Ann. Pharm.* 131, 66.

Bromessigsäurecyanid.

Bildung. Bei Einwirkung von Einfach-gebromtem Bromacetyl auf Cyansilber. Gleichzeitig entsteht Brom-Cyanacetyl.

Darstellung. Siehe Bromcyanacetyl.

Eigenschaften. Grosse, durchsichtige, zwei- und eingliedrige Tafeln. (Näheres über Krystallf. von STRÜVER s. *Ann. Pharm.* 131, 71). Schmilzt bei 77—79°, bleibt aber einmal geschmolzen oft bei 20° noch flüssig.

			HÜBNER
6 C	36	24,33	24,6
N	14	9,45	9,5
2 H	2	1,35	2,1
2 O	16	10,82	—
Br	80	54,05	54,7
C^4BrHO^2, C^2NH	148	100,00	

Zersetzungen. Das Cyan-Bromacetyl zersetzt sich schon an feuchter Luft, rascher beim Kochen mit *Wasser*, *Weingeist* oder *Kali* in Blausäure und Bromessigsäure.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in *Chloroform*, *Weingeist* und *Vinäther*. HÜBNER.

Schwefelkern C^4H^3S.

* Sulfacetsäure. C^4H^3S, O^4. (IV. 879.)

E. SCHULZE (1864). *Jenaische Zeitchr.* 1, 470.

Monosulfacetsäure = $C^8H^6S^2O^8$, E. SCHULZE.

Bildung. 1. Beim Einwirken von weingeistigem Zweifach-Hydrothion-Ammoniak auf wässrig-weingeistiges chloressigsaures Ammoniak entsteht sulfacetsaures Ammoniak. — 2. Bei längerem Kochen von Sulfacetamid mit Barythydrat wird sulfacetsaurer Baryt gebidet.

Darstellung. 1. Man sättigt concentrirte wässrige Chloressigsäure mit concentrirtem wässrigem Ammoniak und versetzt nach Hinzumischung des doppelten Volums Weingeist nach und nach mit weingeistigem Zweifach-Hydrothion-Ammoniak. Das sich ausscheidende Krystallgemenge von sulfacetsaurem Ammoniak und Salmiak wird in wässriger Lösung durch essigsaures Bleioxyd gefällt und der in Wasser vertheilte Niederschlag durch Hydrothiongas zersetzt. Beim Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade und schliesslichem Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirt reine Sulfacetsäure. — 2. Man kocht wässriges Sulfacetamid mit Barythydrat bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, verwandelt den beim Verdunsten auf dem Wasserbade in weissen Krusten sich ausscheidenden sulfacetsauren Baryt in das Bleisalz und zerlegt dies wie oben durch Hydrothion.

Eigenschaften. Farblose, dünne, zwei- und zweigliedrige Tafeln. Schmelzen bei 129° und erstarren krystallinisch.

			SCHULZE
4 C	24	32,00	31,92
3 H	3	4,00	4,24
S	16	21,33	—
4 O	32	42,67	—
C^4H^3S, O^4	75	100,00	

Zersetzungen. Bei stärkerem *Erhitzen* im Röhrchen tritt Zersetzung ein unter Verbreitung von Zwiebelgeruch. Beim Erhitzen auf Platin-

blech erfolgt Verflüchtigung ohne Abscheidung von Kohle. — Kochende *Salpetersäure* zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure und Oxalsäure.

Verbindungen. Die Sulfacetsäure löst sich in 2,37 Th. *Wasser* von 18°, leicht auch in *Weingeist.* — Ihre *Salze* sind, bis auf das Blei- und Silbersalz, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Sie krystallisiren leicht.

Sulfacetsaures Ammoniak. — a. *Einfach.* — Darstellung s. oben. Zur Trennung vom Salmiak löst man in wenig Wasser und versetzt mit dem 2—3fachen Volum Weingeist, worauf sich der gröste Theil krystallinisch ausscheidet, während der Salmiak gelöst bleibt. — Grosse, zerfliessliche Prismen oder (durch Weingeist aus wässriger Lösung gefällt) kleine Nadeln.

b. *Saures.* — Krystallisirt aus der mit freier Säure versetzten wässrigen Lösung des Salzes „a" in glashellen, wasserfreien, luftbeständigen Prismen.

Sulfacetsaures Kali. — a. *Einfach.* — Durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. — Farblose, breite Prismen. Zerfliesslich. Halten 1 At. Wasser (gef. 7,28 Proc. — ber. 7,37 Proc.), welches bei 120° fortgeht.

b. *Zweifach.* $C^4H^2SKO^4, C^4H^3SO^4$. — Man löst das Salz „a" und freie Säure zu gleichen Atomen in Wasser und krystallisirt. — Farblose, wasserfreie, luftbeständige Prismen. Schwerer löslich in Wasser als „a". Halten 24,76 Proc. KO (Rechn. 25,08 KO).

Sulfacetsaurer Baryt. — Darstellung s. oben. Weisse, krystallinisch schimmernde Krusten. Wasserfrei. Von gleicher und ziemlich geringer Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser.

			Schulze
4 C	24	16,84	17,09
2 H	2	1,40	1,74
S	16	11,23	11,10
3 O	24	16,85	—
BaO	76,5	53,86	53,36
$C^4H^2SBaO^4$	142,5	100,00	

Sulfacetsaures Zinkoxyd. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd. Kleine, glänzende, rhombische Tafeln. Halten 4 At. Wasser, die bei 100° fortgehen.

Sulfacetsaures Bleioxyd. — a. *Einfach.* — Weisse, mikroskopische Blättchen. Wasserfrei. In heissem Wasser ziemlich, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

			Schulze
4 C	24	13,51	13,69
2 H	2	1,12	1,34
S	16	9,01	9,05
3 O	24	13,55	—
PbO	111,5	62,81	62,61
$C^4H^2SPbO^4$	177,5	100,00	

b. *Halb.* $C^4H^2SPbO^4, PbO$. — Scheidet sich als weisses Krystallpulver aus, wenn man eine überschüssige, kochende Lösung von basich essigsaurem Bleioxyd mit sulfacetsaurem Ammoniak versetzt und einige Stunden fortkocht. Wasserfrei. Hält im Mittel 77,06 Proc. PbO (Rechn. 77,17 PbO).

Sulfacetsaures Silberoxyd. $C^4H^2SAgO^4$. — Weisser, flockiger, krystallinischer Niederschlag. Färbt sich langsam am Lichte. Löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure. Hält 63,28 Proc. AgO (Rechn. 63,73 AgO). E. Schulze.

* Sulfacet-Vinester. $C^4H^5O, C^4H^2SO^8$. (IV. 879.)

E. Schulze (1864). *Jenaische Zeitschr.* 1, 477.

Monosulfacetsäure-Aethyläther, Schulze.

Bildung und Darstellung. Man sättigt weingeistige Sulfacetsäure mit trocknem Salzsäuregas, erwärmt einige Zeit im Wasserbade, fällt nach mehrtägigem Stehen den gebildeten Ester durch Wasser aus, wäscht und trocknet ihn über Chlorcalcium.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 240—250°. Riecht schwach ätherisch.

			Schulze
8 C	48	46,60	46,37
7 H	7	6,80	7,07
S	16	15,53	—
4 O	32	31,07	—
$C^4H^5O,C^4H^2SO^8$	103	100,00	

Jodkern C^4JH^3.

* Jodacetyl. C^4JH^8, O^2. (IV. 880.)

F. Guthrie (1857). *N. Phil. Mag. J.* 14, 183; *Ann. Pharm.* 103, 335; *J. pr. Chem.* 72, 335; *Chem. Centr.* 1857, 943.

Acetyljodür = $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\J\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Darstellung. Man übergiesst 1 Th. trocknen Phosphor in einem langhalsigen Kolben mit 3¾ Th. wasserfreier Essigsäure, trägt allmälig 9½ Th. Jod in kleinen Portionen ein und erwärmt bis zur Beendigung der Einwirkung. Die entstandene Flüssigkeit wird darauf in eine etwas trocknen Phosphor enthaltende und mit einem Kühlrohr verbundene Retorte gefüllt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf destillirt man, schüttelt das Destillat mit Quecksilber, bis es durchsichtig geworden ist, giesst rasch ab und rectificirt, wobei das bei 108° Uebergehende gesammelt wird.

Eigenschaften. Klare, braune Flüssigkeit von 1,98 spec. Gew. bei 17°. Kocht bei 108°. Raucht stark an der Luft. Riecht erstickend und schmeckt stark sauer und ätzend.

			Guthrie
4 C	24	14,12	15,39
3 H	3	1,76	2,33
2 O	16	9,41	—
J	127	74,71	73,68
$C^4JH^3O^2$	170	100,00	

Zersetzungen. Zersetzt sich mit *Wasser* augenblicklich zu Hydriod- und Essigsäure. Auch durch *Zink* und *Natrium*, sowie durch *Quecksilber* unter dem Einfluss des directen Sonnenlichts wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung bewirkt ohne Entwicklung eines permanenten Gases. Guthrie.

* Jodessigsäure. C^4JH^3, O^4. (IV. 880.)

Perkin und Duppa (1859). *N. Phil. Mag. J.* 18, 54; *Ann. Pharm.* 112, 125; *J. pr. Chem.* 79, 217; *Chem. Centr.* 1859, 721; *Compt rend.* 49, 93.

Bildung und Darstellung. Man versetzt Bromessig-Vinester mit dem dreifachen Volum Weingeist und feingepulvertem Jodkalium und digerirt einige Stunden im Dunkeln bei 40—50°. Beim Verdunsten der vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirten Flüssigkeit hinterbleibt Jodessig-Vinester, der zunächst mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit concentrirtem Barytwasser bis zum Verschwinden des Geruchs gekocht wird. Der Ueberschuss des Baryts wird mit Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht und der erhaltene jodessigsaure Baryt durch Schwefelsäure zerlegt. Die abfiltrirte wässrige Säure krystallisirt man durch Verdunsten im Vacuum. Perkin und Duppa.

Eigenschaften. Farblose, rhombische Tafeln. Schmilzt bei 82° und erstarrt wieder bei 81,5°. Perkin und Duppa.

Zersetzungen. Schon bei der Schmelztemperatur wird etwas Jod ausgeschieden; bei stärkerer *Hitze* erfolgt vollständige Zersetzung. — Beim Kochen der wässrigen Lösung mit *Silberoxyd* entstehen Glycolsäure und Jodsilber. Perkin und Duppa. — Eine concentrirte wässrige Lösung von Hydriod zersetzt schon in der Kälte zu Essigsäure und Jod. $C^4JH^3O^4 + HJ = C^4H^4O^4 + 2J$. Kekulé (*Ann. Pharm.* 131, 223).

Verbindungen. Ammonium- und *Kalisalz* sind sehr leicht löslich, nicht zerfliesslich. Das *Barytsalz*, $C^4JBaH^2O^4$, krystallisirt und ist ziemlich löslich in Wasser. Das *Bleisalz* bildet vierseitige Prismen und ist sehr unbeständig. Perkin und Duppa. Das *Silber*salz hält 14,35 Proc. C, 1,83 H und 64,54 Ag (Rechn. 14,37 C, 1,80 H und 64,67 Ag). Kekulé.

* Jodessig-Vinester. $C^4H^5O, C^4JH^2O^3$. (IV. 880.)

Ueber Literat. und Darstellung s. Jodessigsäure. — Schweres Oel von heftig reizendem Geruch. Zersetzt sich rasch im Licht unter Ausscheidung von Jod. Perkin und Duppa.

* Glycol-Jodacetin. $C^4H^4O^2, C^4H^3JO^2$. (IV. 880.)

Simpson (1849). *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 114; *N. Phil. Mag. J.* 19, 69; *Ann. Pharm.* 113, 115; *J. pr. Chem.* 79, 137; *Chem. Centr.* 1860, 20; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 485; *Chim. pure* 2, 33.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\J\end{matrix}$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Man leitet in eine Mischung gleicher Atome Eisessig und Glycol oder in Einfach-Essigglycolester bei guter äusserer Abkühlung so lange trocknes Hydriodgas, bis auf Wasserzusatz eine reichliche ölige Ausscheidung erfolgt. Das Oel wird mit verdünnter Kalilösung gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Eigenschaften. Schweres Oel, bei starker Abkühlung in Tafeln krystallisirend. Schmeckt süsslich und beissend.

			Simpson, Mittel
8 C	48	22,42	22,29
7 H	7	3,27	3,41
J	127	59,35	—
4 O	32	14,96	—
$C^4H^4O^2, C^4H^3JO^2$	214	100,00	

Kali zerlegt beim Erhitzen zu Jodkalium, essigsaurem Kali und Aethylenoxyd. *Silbersalze* zersetzen leicht.

Unlöslich in Wasser, löslich in *Weingeist* und *Vinäther*. Simpson.

Jodkern $C^4J^2H^2$.

* Bijodessigsäure. $C^4J^2H^2, O^4$. (IV. 880.)

Perkin und Duppa (1860). *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 1; *Ann. Pharm.* 117, 351; *J. pr. Chem.* 81, 318; *Chem. Centr.* 1860, 831; *Compt. rend.* 50, 1155; *Chim. pure* 2, 296.

Darstellung. Bijodessig-Vinester wird unter Schütteln allmälich mit soviel Kalkmilch versetzt, bis Geruch und Geschmack desselben verschwunden sind. Das mit dem Waschwasser des Filterrückstandes vereinigte Filtrat wird bis zur eben beginnenden Krystallisation bei sehr gelinder Wärme verdunstet und darauf vorsichtig so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis auf weiteren Zusatz keine Trübung mehr erfolgt. Die Säure scheidet sich als schweres, gelbes Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Eigenschaften. Undurchsichtige, schwefelgelbe Rhomboëder. Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Von schwach saurem, hinterher metallischem Geschmack und sehr schwachem jodähnlichem Geruch.

Zersetzungen. Die Säure schmilzt beim *Erhitzen* auf Platinblech, verflüchtigt sich theilweise und schwärzt sich unter reichlicher Entwicklung von Joddämpfen.

Verbindungen. Wenig löslich in *Wasser.* — Das *Kalium-* und *Natrium*salz sind zerfliesslich.

Bijodessigsaurer Baryt. $C^4J^2HBaO^4$. — Grosse, blassgelbe Rhomboëder. Mässig löslich in Wasser. Beim Erhitzen entweicht Jod. Hält nach dem Trocknen im Vacuum 5,85 Proc. C und 0,58 H (Rechn. 6,32 C und 0,26 H).

Bijodessigsaurer Kalk. — Gelbe, seideglänzende Nadeln.

Bijodessigsaures Bleioxyd. — Man vermischt das Natronsalz mit essigsaurem Bleioxyd in sehr verdünnter wässriger Lösung und

wäscht den sehr rasch entstehenden krystallinischen Niederschlag mit Wasser gut aus. — Blassgelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

			Perkin u. Duppa, Mittel
4 C	24	5,79	5,70
H	1	0,26	0,54
4 O	32	7,72	—
2 J	254	61,24	—
Pb	103,7	24,99	24,53
$C^4J^2HPbO^4$	414,7	100,00	

Bijodessigsaures Silberoxyd. — Darstellung ähnlich wie beim Bleisalz. Gelbes, in Wasser kaum lösliches Krystallpulver. Beim Erhitzen auf Platinblech entweicht unter schwacher Explosion die Hälfte des Jods. Beim Kochen mit Wasser erfolgt rasche Zersetzung unter Bildung von Jodglycolsäure und Jodsilber. Perkin und Duppa.

			Perkin u. Duppa, Mittel
4 C	24	5,73	5,82
H	1	0,23	0,30
4 O	32	7,74	—
2 J	254	60,52	60,22
Ag	108	25,78	25,57
$C^4J^2HAgO^4$	419	100,00	

* Bijodessig-Vinester. $C^4H^5O, C^4J^2HO^3$. (IV. 880.)

Perkin und Duppa (1860). Literat. s. Bijodessigsäure.

Bildung. Beim Behandeln von weingeistigem Bibromessig-Vinester mit Jodkalium.

Darstellung. Man übergiesst in einem mit aufsteigendem Kühlrohr verbundenen Kolben 2 At. Jodkalium mit 1 At. Bibromessig-Vinester, dem sein dreifaches Volum Weingeist hinzugesetzt wurde und erhitzt auf dem Wasserbade, bis das aus einer Probe mittelst Wasser ausgefällte Oel nach Zusatz von etwas Ammoniak mit Braunstein und Schwefelsäure bromfreie Joddämpfe entwickelt. Darauf destillirt man den Weingeist ab, wäscht das im Kolbenrückstande ausgeschiedene Oel mit Wasser und schüttelt es zur Entfernung von etwas freiem Jod mit Quecksilber.

Eigenschaften. Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser. Greift Nase und Augen heftig an und schmeckt stark brennend.

Zersetzungen. Beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak entsteht Bijodacetamid. Kalkmilch zersetzt schon in der Kälte zu bijodessigsaurem Kalk und Weingeist.

Verbindungen. Beinahe unlöslich in *Wasser*, löslich in *Weingeist.* Perkin und Duppa.

Jodkern C^4J^3H.

Jodal. C^4J^3H, O^2. (IV. 880.)

Versetzt man eine weingeistige Jodlösung mit wässrigem unterchlorigsaurem Kali bis zur Entfärbung, so entsteht rasch ein reichlicher, aus feinen weissen Nadeln zusammengesetzter Niederschlag. Er ist sehr löslich in Wasser und

wenig löslich in Weingeist, riecht stark und erfrischend und wird durch wässriges Kali unter Bildung von Jodoform und Ameisensäure zersetzt. Er ist daher wohl Jodal. SCHOONBROODT (*Bull. Soc. Chim.* 1862, 109).

Bromkern C^4BrH^3.

Sogenanntes Bromacetyl oder Bromvine. C^4BrH^3. (IV. 882.)

Einfach-gebromtes Aethylen. Bromvinyl.

Erhitzt man Bromvine und essigsaures Kali zu gleichen Atomen in weingeistiger Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 150—170°, so scheidet sich Bromkalium ab. Beim Oeffnen des auf 0° erkälteten Rohrs entweicht kein Gas, aber es lässt sich eine sehr flüchtige, in Wasser ölförmig untersinkende, nicht näher untersuchte Verbindung abdestilliren. MIASNIKOFF (*Ann. Pharm.* 115, 329). — In ein Glasrohr eingeschmolzenes, wochenlang unverändert gebliebenes Bromvine verwandelte sich plötzlich in eine weisse porcellanartige Masse, welche in Wasser, Weingeist und Vinäther unlöslich war und beim Erhitzen unter stürmischer Entwicklung von Hydrobrom verkohlte. Die Umwandlung kann nicht nach Belieben bewirkt werden. HOFMANN (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 68).

* Bromacetyl C^4BrH^3, O^2. (IV. 882.)

H. RITTER (1855). *Ann. Pharm.* 94, 208; *J. pr. Chem.* 67, 132; *Chem. Centr.* 1855, 814.

Acetylbromür = $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Br\end{matrix}\right\}$ der Typentheorie.

Darstellung. Man behandelt 1 At. Eisessig mit 1 At. Fünffach-Bromphosphor und trennt das gebildete Bromacetyl durch fractionirte Destillation. RITTER. — Zweckmässiger lässt man zu 3 At. Eisessig und 2 At. rothem Phosphor mittelst einer ausgezogenen Glasöhre 6 At. Brom fliessen und destillirt nach beendigter Einwirkung das gebildete Bromacetyl ab. $3\,C^4H^4O^4 + 2\,PBr^3 = 3\,C^4BrH^3O^2 + 3\,HBr + 2\,PO^3$. H. GAL (*Compt. rend.* 56, 1257).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 81°. Hält 65,00 Proc. Br (Rechn. 65,04 Br).

Zersetzungen. Färbt sich an der *Luft* augenblicklich gelb und raucht stark. Zersetzt sich mit *Wasser* rasch zu Hydrobrom- und Essigsäure. RITTER.

* Bromessigsäure. C^4BrH^3, O^4. (IV. 882.)

PERKIN und DUPPA (1857). *N. Phil. Mag. J.* 14, 217; *Ann. Pharm.* 105, 51; *J. pr. Chem.* 72, 337; *Chem. Centr.* 1858, 16. — *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 22; *Ann. Pharm.* 108, 106; *Chem. Centr.* 1858, 745.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Brom mit Eisessig. PERKIN und DUPPA. — 2. Beim Erhitzen von Glycerin mit Brom. BARTH (*Ann. Pharm.* 124, 341). — 3. Bei Einwirkung von Wasser auf Einfach-gebromtes Bromacetyl. $C^4Br^2H^2, O^2 + 2\,HO = C^4BrH^3O^4 + HBr$. GAL (*Compt. rend.* 56, 1257). NAUMANN (*Ann. Pharm.* 129, 269).

Darstellung. Man erhitzt gleiche Atome Brom und Eisessig im dickwandigen zugeschmolzenen Glasrohr im Oelbad auf 150° und lässt nach Er-

reichung dieser Temperatur allmälig erkalten. Das Rohr wird mit Vorsicht geöffnet, wobei viel Hydrobromgas entweicht, und der Inhalt in einer mit Vorlage versehenen Retorte auf 200° erhitzt, worauf er beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Hierauf leitet man unter Erhitzung auf 130° so lange Kohlensäure hindurch, bis kein Hydrobrom mehr entweicht, versetzt dann den Rückstand mit dem 10fachen Volum Wasser und mit überschüssigem kohlensaurem Bleioxyd, erhitzt auf 100° und lässt einige Stunden stehen. Nachdem von dem ausgeschiedenen krystallinischen Niederschlage die überstehende Flüssigkeit, eine Lösung von bibromessigsaurem Bleioxyd, abgegossen ist, behandelt man ihn in Wasser vertheilt mit Hydrothion. Das Filtrat vom Schwefelblei gibt beim Concentriren reine krystallisirte Bromessigsäure. PERKIN und DUPPA.

Eigenschaften. Rhomboëder. Schmilzt unter 100° und siedet bei 208°. Sehr zerfliesslich. Erzeugt auf der Haut Blasen. PERKIN und DUPPA.

Zersetzungen. Bei starkem *Erhitzen* im geschlossenen Rohr zersetzt sich die Bromessigsäure unter Bildung von Bibromessigsäure, Kohlenoxyd und wahrscheinlich etwas Sumpfgas. — Beim Erhitzen mit metallischem *Zink* entstehen essigsaures Zinkoxyd und Bromzink. — Beim Erhitzen mit *Ammoniak* wird Leimsüss und Hydrobrom-Ammoniak gebildet. PERKIN und DUPPA.

Verbindungen. Löst sich sehr leicht in *Wasser* und *Weingeist.*— Die Säure bildet mit den meisten Basen krystallisirbare *Salze*, welche sich zum Theil sehr rasch zersetzen. PERKIN und DUPPA.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt kaum und zersetzt sich beim Erwärmen. Das *Kalisalz* ist krystallinisch und sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das *Natronsalz* ist in Weingeist fast unlöslich. Das *Baryt-* und das *Kalksalz* krystallisiren schwierig. PERKIN und DUPPA.

Bromessigsaures Bleioxyd. — Nadeln. Schwer löslich in kaltem, mässig löslich in heissem Wasser.

			PERKIN und DUPPA
4 C	24	9,93	10,25
2 H	2	0,82	0,92
4 O	32	13,25	—
Br	80	33,12	33,10
Pb	103,8	42,88	42,77
$C^4BrPbH^2O^4$	241,8	100,00	

Bromessigsaures Silberoxyd. $C^4BrAgH^2O^4$. — Krystallinischer Niederschlag. In kaltem Wasser wenig löslich. Zersetzt sich bei 90° mit Explosion. Beim Kochen der wässrigen Lösung entsteht Bromsilber und Glycolsäure. Hält 43,62 Proc. Ag (Rechn. 43,9 Ag). PERKIN und DUPPA.

* Bromessig-Formester. $C^2H^3O, C^4BrH^2O^3$. (IV. 882.)

PERKIN und DUPPA (1858). *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 22; *Ann. Pharm.* 108, 106; *Chem. Centr.* 1853, 745.

Man erhitzt Bromessigsäure mit Holzgeist im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, wäscht das Product mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt.

Durchsichtige, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Ist schwerer als Wasser. Siedet bei 144° unter theilweiser Zersetzung. Riecht aromatisch, greift aber Nase und Augen heftig an. — *Ammoniak* zersetzt rasch. PERKIN und DUPPA.

* Bromessig-Vinester. $C^4H^5O, C^4BrH^2O^3$. (IV. 882.)

PERKIN und DUPPA. Literat. s. Bromessig-Formester.

Wird aus Bromessigsäure und Weingeist wie Bromessig-Formester erhalten. PERKIN und DUPPA. — Entsteht auch bei Einwirkung von gebromtem Bromacetyl auf Weingeist. GAL (*Ann. Pharm.* 129, 53). NAUMANN (*Ann. Pharm.* 129, 260). Klare, farblose Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Siedet bei 159° unter theilweiser Zersetzung. Greift Augen und Nase stark an. PERKIN und DUPPA.

			PERKIN und DUPPA	NAUMANN
8 C	48	28,70	27,98	—
7 H	7	4,18	3,53	—
4 O	32	19,22	—	—
Br	80	47,90	47,53	48,3
$C^4H^5O,C^4BrH^2O^3$	167	100,00		

* Zweifach-Brom-Bromvine. C^4BrH^3, Br^2. (IV. 882.)

A. WURTZ (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 84; *Ann. Pharm.* 104, 242.

M. SIMPSON. *N. Phil. Mag. J.* 14, 544; *Compt. rend.* 46, 467; *J. pr. Chem.* 73, 363; *Chem. Centr.* 1858, 366.

Bromverbindung des gebromten Aethylens, WURTZ.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von Bromvine mit Brom. Ersteres wird in einem langhalsigen, von einer Kältemischung umgebenen Kolben mit Brom in kleinen Portionen versetzt bis zur beginnenden Färbung. Das Product wäscht man erst mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser, trocknet über Chlorcalcium, rectificirt und sammelt das über 180° Uebergehende. WURTZ. — 2. Durch Behandlung von Zweifach-Jodvine mit Brom. 1 At. des ersteren wird mit 3 At. Brom unter starker Abkühlung versetzt und das Product nach tüchtigem Schütteln im zugeschmolzenen Gefäss 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Darauf wäscht man mit verdünnter Kalilösung, kocht einige Minuten mit etwas freiem Brom, wäscht nochmals mit Kalilösung, rectificirt und sammelt das bei 185—190° Uebergehende. SIMPSON. — 3. Durch Erhitzen von Bromvinafer mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 170°. Dabei entsteht gleichzeitig Bibromvinafer (s. d.), von dem es durch fractionirte Destillation getrennt wird. CAVENTON (*Compt. rend.* 52, 1330).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. 2,620 bei 23°, WURTZ, 2,663 bei 0°, SIMPSON. Siedet bei 186°,5, WURTZ, bei 186°, SIMPSON. Riecht chloroformähnlich. Schmeckt süss. SIMPSON. WURTZ.

			WURTZ
4 C	24	8,98	9,10
3 H	3	1,12	1,15
3 Br	240	90,00	—
C^4BrH^3, Br^2	267	100,00	

Bei Behandlung mit *weingeistigem Kali* entsteht Bibromvine, $C^4Br^2H^2$. SAWITSCH (*Bull. soc. chim.* 26. Oct. 1860). LENNOX (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 257). Es wird ausser Bibromvine zugleich ein Gemenge von Acetylengas und Bromacetylengas erhalten. REBOUL (*Compt. rend.* 54, 1229).

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in *Weingeist*, *Vinäther* und *Essigsäure*. SIMPSON.

Bromkern $C^4Br^2H^2$.

*Bibromvine. $C^4Br^2H^2$. (IV. 882.)

SAWITSCH. (1860). *Bull. soc. chim.* 26. Oct. 1860; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1860, 744 und 1861, 1.

A. C. W. LENNOX (1861). *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 257; *Ann. Pharm.* 122, 122; *Chem. Soc. Qu. J.* 15, 205; *Chim. pure* 4, 223; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1861, 714.

Zweifach-gebromtes Aethylen. WURTZ. LENNOX.

Bildet sich beim Erhitzen von Zweifach-Brom-Bromvine mit weingeistigem Kali und wird durch Zusatz von vielem Wasser als schweres Oel gefällt. SAWITSCH. LENNOX. Lässt sich nicht völlig rein erhalten. Trübt sich bei auch nur wenige Sekunden dauernder Berührung mit der Luft und scheidet eine weisse isomere Substanz aus, welche bei 10° das spec. Gew. 3,038 hat, in Wasser, Weingeist und Vinäther unlöslich ist, durch Mineralsäuren nicht, durch wässriges Ammoniak in der Kälte langsam, bei 100° rasch unter Bildung von Bromammonium und Ausscheidung einer stickstoffhaltigen kohligen Substanz zersetzt wird und auf Platinblech erhitzt unter Entwicklung von Hydrobrom verkohlt. SAWITSCH.

* Zweifach-Brom-Bibromvine. $C^4Br^2H^2, Br^2$. (IV. 882.)

A. C. W. LENNOX (1861). *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 257; *Ann. Pharm.* 122, 122.

REBOUL. *Compt. rend.* 54, 1229.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandeln von Bibromvine mit Brom. Man fügt das Brom allmälig zum Bibromvine, bis nichts mehr davon gebunden wird, wäscht das Product erst mit verdünntem wässrigem Kali, dann mit Wasser und leitet endlich zur Entfernung eines Restes von Hydrobromsäure bei 75° einen anhaltenden Strom trockner Kohlensäure hindurch. LENNOX. — 2. Durch Behandeln von Acetylen mit Brom. REBOUL.

Eigenschaften. Farblose, etwa bei 200° siedende, durch Erkältung zu einer weissen Krystallmasse erstarrende Flüssigkeit. LENNOX. Spec. Gew. 2,88 bei 22°. REBOUL.

Zersetzungen. Weingeistiges Kali zersetzt unter Bildung von Tribromvine. $C^4Br^2H^2, Br^2 - HBr = C^4Br^3H$. LENNOX. Die Zersetzung erfolgt unter Bildung von Bromacetylengas. $C^4Br^2H^2, Br^2 - HBr - 2Br = C^4BrH$. REBOUL.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in *Weingeist* und *Vinäther*. LENNOX.

* Gebromtes Bromacetyl. $C^4Br^2H^2, O^2$. (IV. 882.)

H. Gal (1863). *Compt. rend.* 56, 1257; *Ann. Pharm.* 129, 55; *Chem. Centr.* 1863, 681.

H. Hübner. *Ann. Pharm.* 124, 321 und 131, 66.

A. Naumann. *Ann. Pharm.* 129, 260.

Bildung. 1. Beim Erwärmen von Chloracetyl mit trocknem Brom. Dabei entsteht gleichzeitig gebromtes Chloracetyl. Hübner. Naumann. — 2. Beim Erwärmen von Bromacetyl mit Brom. Gal. Hübner.

Darstellung. Man vermischt 6 Grm. Bromacetyl mit 8 Grm. Brom und erwärmt einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei 50—60° mit der Vorsicht, dass das Rohr ein- oder zweimal geöffnet wird, um das gebildete Hydrobromgas ausströmen zu lassen. Darauf destillirt man, fängt das bei 151—153° Uebergehende gesondert auf und entfärbt es durch Schütteln mit Quecksilber. Gal.

Eigenschaften. Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit. Raucht an der Luft. Gal. Siedet bei 151—153°, Gal, bei 149—150°, Hübner. Spec. Gew. 2,317 bei 21°,5. Greift Nase und Respirationsorgane heftig an. Naumann.

			Gal	Hübner
4 C	24	11,88	12,1	—
2 H	2	1,00	1,2	—
2 O	16	7,92	—	—
2 Br	160	79,20	79,0	79,2
$C^4Br^2H^2, O^2$	202	100,00		

Zersetzungen. *Wasser* zersetzt langsam zu Bromessigsäure und Hydrobrom. Bei Einwirkung von *Weingeist* entsteht Bromessig-Vinester. Gal. Naumann. Mit *essigsaurem Natron* zersetzt sich das gebromte Bromacetyl sehr lebhaft unter Bildung von Essigsäureanhydrid, Glycolid und wahrscheinlich auch Monobromacetyl-Acetyl-Anhydrid = $\left.\begin{matrix}C^4H^2BrO^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$. Naumann.

Verbindungen. Wasserfreier *Vinäther* löst in jedem Verhältniss. Naumann.

* Bibromessigsäure. $C^4Br^2H^2, O^4$. (IV. 882.)

Perkin und Duppa (1858). *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 22; *Ann. Pharm.* 108, 106; *Chem. Centr.* 1858, 745. — *Chem. Soc. Qu. J.* 12, 1; *Ann. Pharm.* 110, 115; *Compt. rend.* 47, 1017.

Bildung und Darstellung. Bildet sich beim Erhitzen von Brom und Essigsäure unter Mitwirkung des Sonnenlichts und wird am besten erhalten, indem man Bromdämpfe im directen Sonnenlicht auf siedende Bromessigsäure einwirken lässt. Das Product wird durch einen Strom trockner Kohlensäure bei 120° von zurückgehaltenem Hydrobrom befreit.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 2,25 spec. Gew. Siedet bei 225—230° unter theilweiser Zersetzung. Geruchlos. Erzeugt auf der Haut Brandwunden.

Verbindungen. Die Bibromessigsäure löst sich leicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*.

Bibromessigsaures Ammoniak. $C^4Br^2H(NH^4)O^4+Aq$. — Grosse, blättrige Krystalle. Werden bei 100° unter Verlust des Krystallwassers weiss und undurchsichtig. Halten 5,95 Proc. N (Rechn. 6,20 N).

Bibromessigsaures Kali. $C^4Br^2HKO^4 + Aq$. — Lange, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Bibromessigsaures Bleioxyd. — Unkrystallisirbar. Löst sich reichlich in Wasser.

Bibromessigsaures Quecksilberoxyd. — Krystallinisch.

Bibromessigsaures Silberoxyd. — Mikroskopische Nadeln. Zersetzen sich bei 100° zu Bromsilber und Bromglycolsäure. PERKIN und DUPPA.

			PERKIN u. DUPPA, Mittel
4 C	24	7,38	7,50
H	1	0,30	0,48
4 O	32	9,85	—
2 Br	160	49,23	49,01
Ag	108	33,23	33,26
$C^4Br^2HAgO^4$	325	100,00	

* Bibromessig-Vinester. $C^4H^5O, C^4Br^2HO^3$. (IV. 882).

PERKIN und DUPPA (1858). *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 22.
GAL. *Compt. rend.* 56, 1257.

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt Weingeist und Bibromessigsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, wäscht das auf Wasserzusatz sich abscheidende Oel mit Wasser und trocknet es im Vacuum über Schwefelsäure. PERKIN und DUPPA. — 2. Man behandelt zweifach-gebromtes Bromacetyl mit Weingeist. GAL.

Eigenschaften. Schweres, nicht unzersetzt destillirbares Oel. PERKIN und DUPPA. Siedet bei 194°. GAL. Schmeckt brennend. Greift Augen und Nase heftig an. PERKIN und DUPPA.

			PERKIN u. DUPPA, Mittel
8 C	48	19,51	19,43
6 H	6	2,45	2,33
4 O	32	13,00	—
2 Br	160	65,04	—
$C^4H^5O, C^4Br^2HO^3$	246	100,00	

Zersetzungen. Beim Behandeln mit *Ammoniak* entstehen Bibromacetamid und Weingeist. PERKIN und DUPPA.

Bromkern C^4Br^3H.

* Tribromvine. C^4Br^3H. (IV. 882.)

A. C. W. LENNOX (1861). *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 257.
Dreifach-gebromtes Aethylen, LENNOX.

Zweifach-Brom-Bibromvine wird mit weingeistigem Kali behandelt und das auf Wasserzusatz sich ausscheidende Oel nach dem Trocknen mit Chlorcalcium vorsichtig destillirt. $C^4Br^2H^2, Br^2 + KO, HO = C^4Br^3H + KBr + 2HO$. Bei 130° siedende Flüssigkeit. — Verwandelt sich beim Aufbewahren in eine isomere feste Substanz, die auch beim langsamen Verdampfen der weingeistigen oder vinätherischen Lösung entsteht und in farblosen Tafeln krystallisirt. — Vereinigt sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Brom. Lennox.

* Zweifach-Brom-Tribromvine. C^4Br^3H, Br^2. (IV. 882.)

A. C. W. Lennox (1861). *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 257.

Reboul. *Compt. rend.* 54, 1229; *Ann. Pharm.* 124, 267; *Chem. Centr.* 1862, 510.

Wird durch Behandlung von Tribromvine mit Brom, Lennox, oder durch Einleiten von Bromacetylengas in Brom, Reboul, erhalten. — Gelblich-rothes Oel, in einer Kältemischung erstarrend. Lennox. Krystallisirt nach der Behandlung mit Kalilösung und wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist in langen Prismen. Schmilzt bei 48—50°. Zersetzt sich in höherer Temperatur. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Vinäther. Reboul.

*Zweifach-gebromtes Bromacetyl. C^4Br^3H, O^2. (IV. 884.)

H. Gal (1863). *Compt. rend.* 56, 1257; *Ann. Pharm.* 129, 53; *Chem. Centr.* 1863, 681.

Bildung und Darstelluug. Man erhitzt einfach-gebromtes Bromacetyl mit der erforderlichen Menge Brom einige Tage hindurch im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, destillirt darauf und sammelt das bei 194° Uebergehende.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedet bei 194°. Sinkt im Wasser unter.

			Gal
4 C	24	8,5	8,2
H	1	0,3	0,4
2 O	16	5,8	—
3 Br	240	85,4	85,2
C^4Br^3H, O^2	281	100,0	

Zersetzungen. *Wasser* zersetzt auch beim Kochen damit nur langsam. *Kali* wirkt lebhaft ein. Bei Behandlung mit *Weingeist* entsteht unter heftiger Einwirkung Bibromessig-Vinester. Gal.

* Tribromessigsäure. C^4Br^3H, O^4. (IV. 884.)

H. Gal (1863). *Compt. rend.* 56, 1257.

Bildung und Darstellung. Dreifach-gebromtes Bromacetyl verwandelt sich bei längerem Stehen an der Luft oder bei Einwirkung von Wasser in Krystalle von Tribromessigsäure.

Eigenschaften. Farblose Krystalle. Schmelzen bei 135° und sieden bei 250°.

			Gal
4 C	24	8,1	8,9
H	1	0,3	0,5
4 O	32	10,8	—
3 Br	240	80,8	81,0
C^4Br^3H, O^4	297	100,0	

Zersetzungen. *Kali* zersetzt zu Bromoform und ameisensaurem Kali. GAL.

Bromkern C^4Br^4.

* Anderthalb-Bromkohlenstoff. $C^4Br^6 = C^4Br^4, Br^2$. (IV. 884.)

REBOUL (1862). *Compt. rend.* 54, 1229; *Ann. Pharm.* 124, 267; *J. pr. Chem.* 88, 331; *Chem. Centr.* 1862, 510.

Man erhitzt Zweifach-Brom-Tribromvine (oder ein Gemenge desselben mit Zweifach-Brom-Bibromvine) mit Brom und Wasser 15—20 Stunden auf 100° oder einige Stunden auf 180°, entfernt darauf den unzersetzten Antheil des ersteren durch heissen Weingeist und krystallisirt den rückständigen Anderthalb-Bromkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff. — Durchsichtige, gerade, ziemlich dicke Prismen mit Abstumpfungen an zwei Kanten der Basis und seitlich an den Kanten der Flächen. Zerfällt bei 200—210°, ohne vorher zu schmelzen, in Brom und Einfach-Bromkohlenstoff. Löst sich schwierig in Weingeist und Vinäther, leicht in Schwefelkohlenstoff. REBOUL.

* Dreifach-gebromtes Bromacetyl. C^4Br^4, O^2. (IV. 884.)

H. GAL (1863). *Compt. rend.* 56, 1257; *Ann. Pharm.* 129, 56.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt zweifach-gebromtes Bromacetyl mit überschüssigem Brom so lange in geschlossenen Röhren auf 200°, bis kein Hydrobromgas mehr entwickelt wird, destillirt darauf und fängt das bei 220—225° Uebergehende besonders auf.

Eigenschaften. Gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Zersetzungen. *Wasser* wirkt nur sehr langsam zersetzend ein, jedoch entstehen bei längerem Stehen an feuchter Luft Krystalle von Tribromessigsäure. *Weingeist* zersetzt zu *Tribromessig-Vinester*, einer bei 225° siedenden, sehr angenehm riechenden Flüssigkeit. GAL.

Gepaarte Bromverbindung.

Bromoxaform. (IV. 884.)

Das Bromoxaform von CAHOURS ist nach E. MULDER (*J. pr. Chem.* 91, 477) identisch mit dem von ihm erhaltenen Quintibromaceton (s. dieses).

Chlorkern C^4ClH^3.

Sogenanntes Chloracetyl oder Chlorvine. C^4ClH^3. (IV. 885.)

Bildet sich auch beim Erhitzen von Zweifach-Chlorvine mit Silberoxyd im zugeschmolzenen Rohr bei 120°, GEUTHER (*Ann. Pharm.* 105, 321), sowie bei Behandlung von Chloräthyliden mit Aethyloxyd-Natron, WURTZ und FRAPOLLI (*Compt. rend.* 47, 418).

* Chloraceten. C^4ClH^3. (IV. 885.)

TH. HARNITZ-HARNITZKY (1859). *Compt. rend.* 48, 649; *Chim. pure* 1, 308; *Ann. Pharm.* 111, 192; *Chem. Centr.* 1859, 322.

Lässt man Chlorkohlenoxyd in einem Ballon auf Aldehyddampf wirken und leitet die gasförmigen Producte in eine stark erkältete Vorlage, so verdichtet sich darin eine Flüssigkeit, die bald zu länglichen Blättchen erstarrt. Schmelzen bei ungefähr 0° und sieden bei 45°. Die Dampfdichte ist 2,1887 (bei 100° bestimmt).

			HARNITZ-HARNITZKY, Mittel
4 C	24	38,40	37,88
3 H	3	4,80	4,85
Cl	35,5	56,80	57,16
C^4ClH^3	62,5	100,00	

Sinkt in Wasser anfangs unter, löst sich aber bei gelindem Erwärmen zu Salzsäure und Aldehyd. $C^4ClH^3 + 2\,HO = C^4H^4O^2 + HCl$. HARNITZ-HARNITZKY.

Chlorvinäther. $C^4ClH^4O = C^4ClH^3, HO$. (IV. 886.)

Wird gut gekühlter Vinäther mit trocknem Chlorgas, zuletzt bei 20—30°, behandelt, so hat der zwischen 140—147° überdestillirende Antheil des Products die Zusammensetzung C^4ClH^4O. — Farblose, stechend riechende, mit grün gesäumter Flamme brennende Flüssigkeit von 1,174 spec. Gew. bei 23°. Wird bei der Destillation theilweise zersetzt. — Ist isomer mit Aethylidenoxychlorür. LIEBEN (*Compt. rend.* 48, 647; *Ann. Pharm.* 111, 121). Die Identität mit D'ARCET's Chloréthéral ist noch unerwiesen; LIEBEN hält beide für isomer. (HUS.)

Hält 33,58 Proc. C, 5,86 H und 49,36 Cl (Rechn. für C^4ClH^4O = 33,57 C, 5,59 H und 49,65 Cl). LIEBEN.

Zersetzungen. Lässt man den Chlorvinäther LIEBEN's in eine auf —15° erkältete vinätherische Lösung von *Zinkäthyl* tropfenweise einfliessen, schüttelt nach beendigter Einwirkung mit Wasser und unterwirft die abgehobene obere Schicht, nachdem sie zuvor mit weingeistigem Kali einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann gewaschen und getrocknet ist, der fractionirten Destillation, so geht bei 137° die Verbindung $C^{12}H^{13}ClO^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^4, C^4H^5\\C^4H^4, Cl\end{matrix}\right\}O^2$ über. Sie ist eine wasserklare Flüssigkeit von 0,9735 spec. Gew. bei 0°, der Dampfdichte 4,8, von aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, aber mit Weingeist und Vinäther in allen Verhältnissen mischbar. LIEBEN und BAUER (*Ann. Pharm.* 123, 130).

Erhitzt man diese Verbindung etwa 20 Stunden mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr auf 140° und versetzt das vom ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossene Product mit Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, dessen bei 148° siedender Antheil, eine farblose, auf Wasser schwimmende, ätherisch riechende Flüssigkeit, die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C^4H^4, C^4H^5\\C^4H^4, C^4H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2$ besitzt. LIEBEN (*Compt. rend.* 59, 447).

Zinkmethyl gibt bei gleicher Behandlung mit LIEBEN's Chlorvinäther die Verbindung $C^{10}H^{11}ClO^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^4, C^2H^3\\C^4H^4, Cl\end{matrix}\right\}O^2$; eine bei 117—118° siedende Flüssigkeit von 0,9842 spec. Gew. bei 0° und der Dampfdichte 4,36. LIEBEN u. BAUER.

Weingeistiges Kali oder besser *Aethyloxyd-Natron* zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100° den Chlorvinäther sehr lebhaft. Wasser scheidet aus dem Product ein Oel ab, welches vorzugsweise aus der Verbindung $C^{12}H^{13}ClO^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^4, C^4H^5O^2\\C^4H^4, Cl\end{matrix}\right\}O^2$ besteht. Dies ist ein bei 159° sie-

dendes, angenehm erfrischend riechendes Oel. — Bei längerem Erhitzen des Chlorvinäthers mit überschüssigem Aethyloxyd-Natron entsteht gleichzeitig ein anderer Körper, der durch Erhitzen der eben genannten Verbindung mit Aethyloxyd-Natron im geschlossenen Rohr bei 140° in grösserer Menge gebildet wird. Das im letzteren Falle auf Wasserzusatz sich ausscheidende Oel destillirt beinahe vollständig bei 168° über und ist $C^{16}H^{18}O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^4, C^4H^5O^2 \\ C^4H^4, C^4H^5O^2 \end{matrix}\right\} O^2$. Lieben (*Compt. rend.* 59, 445). — Beim Erhitzen von Chlorvinäther mit weingeistigem *essigsaurem Natron* entsteht neben Essigvinester gleichfalls die Verbindung $\left.\begin{matrix} C^4H^4, C^4H^5O^2 \\ C^4H^4, Cl \end{matrix}\right\} O^2$, ebenso beim Erhitzen einer Mischung von Chlorvinäther und Vinäther mit *Silberoxyd*. Ihre Dampfdichte ist 5,515. Bauer (*Wien. Akad. Ber.* 50, 1).

Erhitzt man Chlorvinäther mit *essigsaurem Silberoxyd* im zugeschmolzenen Rohr bei 140—150°, so bildet sich neben Essigvinester die Verbindung $\left.\begin{matrix} C^4H^4, C^4H^3O^4 \\ C^4H^4, Cl \end{matrix}\right\} O^2$. Sie ist eine farblose, bei 170—180° siedende Flüssigkeit von der Dampfdichte 5,829. Bauer. — Bei gleicher Behandlung des Chlorvinäthers mit *ameisensaurem Bleioxyd* wird neben Ameisenvinester die bei 180—200° siedende Verbindung $\left.\begin{matrix} C^4H^4, C^2HO^4 \\ C^4H^4, Cl \end{matrix}\right\} O^2$ erhalten. Bauer.

Chloracetyl. C^4ClH^3, O^2. (IV. 887.)

(Vergl. VI. 77).

Bildung und Darstellung. Bildet sich auch bei Behandlung von Eisessig oder Essigsäureanhydrid mit Dreifach - Chlorphosphor, Béchamp (*Compt. rend.* 40, 944 und 42, 224), sowie bei Einwirkung von Fünffach - Chlorphosphor auf Essigsäure oder Essigsäureanhydrid, Ritter (*Ann. Pharm.* 95, 208). Entsteht ferner neben anderen Producten bei Einwirkung von Chlorgas auf Aldehyd. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 49, 58). — Die Darstellung gelingt am besten, indem man möglichst entwässerte Essigsäure zu in einer tubulirten Retorte befindlichem Fünffach - Chlorphosphor in kleinen Portionen eingiesst, wobei das meiste Chloracetyl durch die Reactionswärme abdestillirt, der Rest durch gelindes Erwärmen übergetrieben wird. Das Destillat wird der fractionirten Destillation unterworfen. Ritter.

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,1072 bei 16° oder 1,1305 bei 0°. Siedepunkt 55—56°. Kopp (*Ann. Pharm.* 95, 307).

Zerzetzungen. 6. Beim Erwärmen von Chloracetyl mit *Brom* entsteht Gebromtes Bromacetyl neben Gebromtem Chloracetyl. A. Naumann (*Ann. Pharm.* 129, 260). — 7. Beim Erhitzen mit *Fünffach-Chlorphosphor* im zugeschmolzenen Rohr wird neben anderen chlorhaltigen Producten bei 118° siedendes *Dreifach - gechlortes Chloracetyl* gebildet. Hübner (*Ann. Pharm.* 102, 330). — 8. Wird Chloracetyl einige Stunden mit *Aetzbaryt* im geschlossenen Rohr gelinde erwärmt, so entsteht Essigsäureanhydrid. $C^4ClH^3O^2 + BaO = C^4H^3O^3 + BaCl$. H. Gal (*Compt. rend.* 56, 360). — 9. Bei längerem Erhitzen gleicher Atome Chloracetyl und *Phosphorigsäurehydrat* auf 120° entsteht acetopyrophosphorige Säure neben Essigsäure und Salzsäure. Menschutkin (*Compt. rend.* 59, 295).

Chloressigsäure. C^4ClH^3, O^4. (IV. 887.)

R. Hoffmann. *Ann. Pharm.* 102, 1; *J. pr. Chem.* 71, 236; *Chem. Centr.* 1857, 525; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 215.

Darstellung. Auf die Oberfläche von Eisessig, welcher sich in einer tubulirten, mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr versehenen Retorte im kochenden Natronsalpeterbade befindet und vom directen Sonnenlichte getroffen wird, leitet man trocknes Chlorgas in der Weise, dass der obere Theil der Retorte immer gefärbt erscheint und noch etwas Chlor unverbunden entweicht. Nach beendeter Einwirkung, wozu im directen Sonnenlicht bei Anwendung von 1/2—1 Pfund Essigsäure etwa 15, im zerstreuten Lichte gegen 30 Stunden erforderlich sind, verdrängt man den Chlorüberschuss durch trockne Luft und destillirt darauf. Bis 150° geht fast nur Essigsäure und über 190° eine höher gechlorte Essigsäure über. Aus dem zwischen 130 und 190° Uebergegangenen wird durch wiederholte Rectification der bei 185—187° siedende Theil abgeschieden. Dieser erstarrt entweder gleich oder nach längerem Stehen beim Schütteln zu einer weissen Krystallmasse, die man zwischen Papier presst, über Schwefelsäure trocknet und nochmals destillirt. Hoffmann. — Man leitet auf die Oberfläche einer Mischung von 1/2 Liter Eisessig und 40—60 Grm. Jod, die sich in einer aufwärts gerichteten langhalsigen Retorte befindet, während einiger Tage einen mässigen Strom trocknen Chlorgases, erhitzt darauf das Product und erhält es im Sieden, bis Dämpfe von freiem J d auftreten. Man lässt nun erkalten, decantirt vom Jod, destillirt und fängt das zwischen 180 und 188° Uebergehende gesondert auf. Dieses krystallisirt beim Erkalten und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. H. Müller (*Bull. Soc. Chim.* 2, 126).

Eigenschaften. Weisse, aus Nadeln bestehende Krystallmasse oder, wenn langsam erstarrt oder aus Eisessig krystallisirt, grosse, wasserhelle rhombische Tafeln. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zu langen spiessigen Krystallen. Schmelz- und Erstarrungspunkt 62°. Siedepunkt 185—187°. Spec. Gew. der geschmolzenen Säure bei 73° 1,3947 (bezogen auf Wasser von 73°), 1,366 (bezogen auf Wasser von 19°). Zerfliesst an der Luft. Riecht in der Kälte kaum, beim Verdampfen reizend und erstickend. Hoffmann.

			Hoffmann
4 C	24,0	25,40	25,27
3 H	3,0	3,17	3,29
Cl	35,5	37,57	37,64
4 O	32,0	33,86	—
$C^4ClH^3O^4$	94,5	100,00	

Zersetzungen. Bei Einwirkung von *Kaliumamalgam* oder *Zink* wird Essigsäure regenerirt. — Beim Erhitzen mit überschüssigem *Kali*, *Ammoniak*, *Baryt*- oder *Kalk*wasser entsteht Glycolsäure und Chlormetall $C^4ClH^3O^4 + KO, HO = C^4H^4O^6 + KCl$. Hoffmann. Kekulé (*Ann. Pharm.* 105, 286). — *Methyloxyd-Natron* und *Aethyloxyd-Natron* zersetzen sich mit Chloressigsäure zu Kochsalz, Holzgeist und methoxacetsaurem Natron, resp. Kochsalz, Weingeist und aethoxacetsaurem Natron. Heintz (*Pogg.* 109, 301 und 489). — Bei Einwirkung von *Dreifach-Chlorphosphor* entsteht Einfach-gechlortes Chloracetyl. Wilde (*Ann. Pharm.* 130, 372).

Verbindungen. Chloressigsaures Ammoniak. — Sehr zerfliessliche Krystallmasse. Beim Verdampfen der Lösung entsteht Glycolsäure und Salmiak, daher kaum frei von Letzterem zu erhalten. Hoffmann.

Chloressigsaures Kali. — a. *Normales.* $C^4ClKH^2O^4 + 3\,Aq.$ — Die Säure wird mit kohlensaurem Kali gesättigt und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, da schon in gelinder Wärme Zersetzung stattfindet. Die erhaltenen farblosen Blättchen befreit man durch Umkrystallisiren aus Weingeist von anhängendem Chlorkalium. Das Krystallwasser entweicht bei 100° noch nicht, und bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Hält 24,63 Proc. K (Rechn. 24,55 K). HOFFMANN.

b. *Saures.* $C^4ClKH^2O^4 + C^4ClH^3O^4$. — Auf Zusatz der freien Säure zu einer Lösung des normalen Salzes gesteht diese zu einem Brei kleiner, weisser, perlglänzender Schüppchen, die zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden. Schwer löslich in Wasser. Hält 17,23 Proc. K (Rechn. 17,25 K). HOFFMANN.

Chloressigsaurer Baryt. $C^4ClBaH^2O^4 + 2\,Aq.$ — Krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen, rhombischen Prismen. Die Lösung zersetzt sich in der Wärme nur wenig. Hält 39,99 Proc. Ba (Rechn. 40,06 Ba). HOFFMANN.

Chloressigsaures Silberoxyd. $C^4ClAgH^2O^4$. — Aus heisser Lösung in kleinen, perlglänzen Schüppchen zu erhalten. Schwärzt sich am Lichte. Verpufft bei 110—120°. Löst sich schwer in kaltem Wasser. Hält 52,07 Proc. Ag (Rechn. 53,60 Ag). HOFFMANN.

* Halbchlorschwefel-Chlorvine. $C^4H^3S^2Cl^2 = C^4ClH^3, S^2Cl$. (IV. 889.)

F. GUTHRIE (1860). *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 35; *Ann. Pharm.* 116, 234; *Chem. Centr.* 1861, 122; *Chim. pure* 2, 339.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt Halbchlorschwefel in einer mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr verbundenen, geräumigen Retorte bis zum Sieden und leitet etwa das 2000fache Volum trocknen Vinegases im raschen Strome hindurch. Die etwas dunkler gewordene Flüssigkeit wird darauf in einer kleineren Retorte destillirt, bis der Siedepunkt auf 180° gestiegen ist. Der Rückstand scheidet beim Erkalten viel Schwefel ab, wovon man abgiesst. Man digerirt ihn darauf mit Wasser bei 80° und wäscht mit neuen Mengen Wassers, bis dieses nicht mehr sauer wird. Darauf lässt man die nun teigig und undurchsichtig gewordene Masse einige Tage mit verdünntem wässrigem Natron in Berührung, trocknet, digerirt mit Vinäther, verdampft das ätherische Filtrat, nimmt den Rückstand noch einmal in wenig Aether auf und verdunstet im Vacuum über Schwefelsäure. $C^4H^4 + 3\,S^2Cl = C^4H^3S^2Cl^2 + HCl + 4\,S$.

Eigenschaften. Klare, blassgelbe Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,599 bei 11°. Riecht angenehm nach Pfeffermünze und Citronenöl. Schmeckt süss und stechend.

			GUTHRIE, Mittel
4 C	24	18,45	18,86
3 H	3	2,31	2,17
2 S	32	24,61	24,35
2 Cl	71	54,63	53,14
$C^4H^3S^2Cl^2$	130	100,00	

Lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen. — Beim Behandeln mit *Chlor* entsteht Trichlorschwefelvinafer, $C^4H^2Cl^3S$. — Löst sich nicht in Wasser, ist aber löslich in *Weingeist* und *Vinäther*. GUTHRIE.

Bichlorcyanvinafer. $C^6H^3Cl^2N = C^4H^3Cl, C^2NCl = C^4H^3Cl^2, C^2N$. (IV. 889.)

Otto (1860). *Ann. Pharm.* 116, 195; *Chem. Centr.* 1861, 139. — *Ann. Pharm.* 132, 181.

Bichlorcyanäthyl, Otto.

Bildung und Darstellung. Man behandelt Cyanvinafer im zerstreuten Tageslichte, zuletzt unter gelinder Erwärmung, mit trocknem Chlorgas, lässt nach beendigter Einwirkung in einer Kältemischung das gleichzeitig gebildete Bichlorpropionamid auskrystallisiren und destillirt darauf. Nach wiederholter Destillation erhält man eine zwischen 104—107° siedende Flüssigkeit, während ein brauner, beim Erkalten krystallisirender Rückstand bleibt.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1,431 spec. Gew. bei 15°. Kocht bei 104—107°. Dampfdichte 4,26. Riecht unangenehm ätherisch.

			Otto, Mittel		Maass	Dichte
6 C	36	29,0	29,2	C-Dampf	6	2,4960
3 H	3	2,5	3,0	H-Gas	3	0,2079
N	14	11,3	—	N-Gas	1	0,9706
2 Cl	71	57,2	—	Cl-Gas	2	4,9086
$C^6H^3Cl^2N$	124	100,0		Afer-Dampf	2	8,5831
					1	4,2915

Zersetzungen. Zersetzt sich beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen unter reichlicher Salzsäurebildung. Brennt angezündet mit stark leuchtender, russender Flamme unter Ausstossung stark Augen und Nase reizender Dämpfe. — *Kali* und *Baryt* entwickeln daraus Ammoniak und bilden Chlormetall und Salze einer nicht flüchtigen Säure. — Ammoniak und Mineralsäuren sind ohne Wirkung.

Eigenschaften. Löst sich nicht in Wasser, mischt sich aber mit *Weingeist* und *Vinäther* in jedem Verhältniss. Otto.

Anhang. Der oben erwähnte braune, krystallinische Rückstand liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist vollkommen weisse Krystalle, bald kleine, glänzende Schuppen, bald grosse, rhombische Tafeln oder zolllange, dicke, rhombische Säulen. Sie schmelzen bei 74°,5, erstarren wieder strahlich-krystallinisch zwischen 51 und 70° und sublimiren unter theilweiser Zersetzung. Sie sind geruchlos. Wasser löst sie nicht. Von Weingeist sind 7,17 Th., von Vinäther 0,77 Th. bei 26° zur Lösung erforderlich. Sie besitzen gleiche Zusammensetzung mit dem flüssigen Bichlorcyanvinafer mit dem sie wahrscheinlich polymer sind. Otto.

			Otto, Mittel
6 C	36	29,0	28,9
3 H	3	2,5	2,4
N	14	57,2	57,4
2 Cl	71	11,3	11,0
$C^6H^3NCl^2$	124	100,0	

* Glycol-Chloracetin. $C^4H^4O^2, C^4H^3ClO^2$. (IV. 805.)

Simpson (1859). *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 725; *Ann. Pharm.* 112, 146; *Chem. Centr.* 1859, 834; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 355. — *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 114; *Ann. Pharm.* 113, 115.

Lourenço. *Compt. rend.* 50, 188; *Ann. Pharm.* 114, 126; *Chem. Centr.* 1860, 479; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 261.

Essigsalzsaurer Glycoläther = $\left.\begin{matrix}C^4H^4 \\ C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2 \\ Cl\end{matrix}$ der Typentheorie.

Darstellung. 1. Man sättigt ein Gemenge von gleichen Atomen Glycol und krystallisirbarer Essigsäure mit trocknem Salzsäuregas, erhitzt etwa 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und versetzt darauf mit Wasser. Das sich abscheidende schwere Oel wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und darauf rectificirt. Simpson. — 2. Zweckmässiger noch behandelt man auf 100° erhitzten Einfach-Essigglycolester mit trocknem Salzsäuregas und verfährt im Uebrigen nach „1". Simpson. — 3. Man vermischt Glycol und Chloracetyl in einer kalt gehaltenen Glasröhre und erhitzt nach dem Zuschmelzen einige Stunden im Wasserbade. Die Producte der Einwirkung sind Wasser und Glycol-Chloracetin. Lourenço.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,1783 bei 0°. Siedet bei 145°. Dampfdichte 4,369. Simpson.

			Lourenço Mittel	Simpson Mittel		Maass	Dichte
8 C	48	39,18	39,00	38,97	C-Dampf	6	3,3280
7 H	7	5,71	6,41	6,02	H-Gas	7	0,4851
Cl	35,5	28,97	28,21	27,48	Cl-Gas	1	2,4543
4 O	32	26,14	—	—	O-Gas	2	2,2186
$C^4H^4O^2,C^4H^3ClO^2$	122,5	100,00			Glycol-Chlor-	2	8,4860
					acetin-Dampf	1	4,2430

Wasser zersetzt auch beim Kochen nur schwierig. Beim Erhitzen mit *Kali* werden Chlorkalium und essigsaures Kali gebildet. Simpson.

Das Glycol-Chloracetin ist isomer mit einer beim Behandeln von Aldehyd mit Chloracetyl (s. dieses) entstehenden Verbindung. Simpson.

Chlorkern $C^4Cl^2H^2$.

* Einfach-gechlortes Chloracetyl. $C^4Cl^2H^2, O^2$. (IV. 891.)

A. Wurtz (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 58; *Ann. Pharm.* 102, 93.

P. De Wilde. *N. Bull. Acad. Belg.* 16, 12; *Ann. Pharm.* 130, 372.

H. Gal. *Compt. rend.* 58, 1008; *Ann. Pharm.* 132, 177; *Chem. Centr.* 1864, 900.

Bildung und Darstellung. 1. Setzt man Chloracetyl in grossen Ballons der Einwirkung von trocknem Chlorgas aus, so wird dieses im Sonnenlicht rasch, im zerstreuten Licht in etwa 24 Stunden entfärbt. Aus der erhaltenen Flüssigkeit scheidet man durch wiederholte fractionirte Destillation den bei 100—105° siedenden Antheil ab. Wurtz. — 2. Man lässt zu auf 100° erhitzter Chloressigsäure tropfen-

weise Dreifach-Chlorphosphor fliessen, destillirt nach beendigter Einwirkung, rectificirt das Destillat und sammelt das bei 105° Uebergehende. WILDE.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,495 bei 0°. Siedet bei etwa 105°. Von reizendem Geruch. WURTZ.

			WURTZ	GAL
4 C	24	21,33	21,07	21,4
2 H	2	1,76	1,71	1,7
2 O	16	14,18	—	—
2 Cl	71	62,83	62,77	62,4
$C^4Cl^2H^2,O^2$	113	100,00		

Zersetzungen. Wasser zersetzt zu Salzsäure und Chloressigsäure. — Trocknes *Ammoniakgas* wird rasch verschluckt unter Bildung von Salmiak und Chloracetamid. — Mit *Weingeist* entsteht sogleich Salzsäure und Chloressig-Vinester. WURTZ. GAL. Beim Kochen mit *Kali*lösung entsteht Glycolsäure. GAL.

* Bichloressigsäure. $C^4Cl^2H^2, O^4$. (IV. 892.)

E. J. MAUMENÉ (1864). *Compt. rend.* 59, 84.

Bildung. Beim Einwirken von Chlor auf Chloressigsäure.

Darstellung. Man bringt Chloressigsäure in einen grossen, mit trocknem Chlorgas gefüllten Ballon im Verhältniss von 3 At. zu 5 At. des letzteren, erhitzt die nach 24 Stunden gebildete Flüssigkeit zur Austreibung der Salzsäure eine Stunde im Wasserbade und destillirt sie darauf.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, die allmälig zu rautenförmigen rhomboëdrischen Tafeln erstarrt. Spec. Gew. der Flüssigkeit 1,5216 bei 15°. Siedepukt 195°. MAUMENÉ. Riecht erstickend. Wirkt sehr ätzend. H. MÜLLER (*Bull. Soc. Chim.* 2, 126).

Verbindungen. Die bichloressigsauren Salze lösen sich grösstentheils leicht in Wasser. Das *Kali-*, *Natron-* und *Baryt*salz krystallisiren schwierig. Das *Blei*salz bildet eine farblose, durchsichtige, harzartige Masse. H. MÜLLER.

Bichloressigsaures Silberoxyd. — Man behandelt in Wasser vertheiltes Silberoxyd bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur mit der Säure. Beim Erkalten scheiden sich perlglänzende Krystalle ab, welche sich schon bei gelindem Erwärmen zu Chloressigsäure, Salzsäure, Kohlenoxyd, Wasser und Chlorsilber zersetzen. In wässriger Lösung erfolgt schon bei 75—80° vollständige Zersetzung unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Krystalle lösen sich nur schwer in Wasser. MAUMENÉ.

			MAUMENÉ, Mittel
4 C	24	10,16	10,15
H	1	0,44	0,51
4 O	32	13,56	—
2 Cl	71	30,08	30,00
Ag	108	45,76	45,29
$C^4Cl^2HAgO^4$	236	100,00	

* Bichlor-Schwefelvinafer. $C^4H^3Cl^2S = C^4Cl^2H^2,HS$. (IV. 892.)

RICHE (1854). *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283; *Ann. Pharm.* 92, 358.

Man leitet langsam Chlorgas auf die Oberfläche von gut gekühltem Schwefelvinafer, befreit nach beendigter Einwirkung das Product durch einen raschen Kohlensäurestrom von Chlor und Salzsäure, destillirt darauf und sammelt bei der Rectification das bei 163—173° Uebergehende. — Hellgelbe Flüssigkeit von 1,547 spec. Gew. bei 12°. Riecht stark und unangenehm. RICHE.

			RICHE, Mittel
4 C	24	21,05	21,27
3 H	3	2,63	3,00
S	16	14,03	—
2 Cl	71	62,29	—
$C^4Cl^2H^2,HS$	114	100,00	

* Chlorschwefel-Bichlorvine. $C^4H^2Cl^2, SCl = C^4H^2Cl^3S$. (IV. 891.)

F. GUTHRIE (1860). *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 35; *Ann. Pharm.* 116, 239; *Chem. Centr.* 1861, 122; *Chim. pure* 2, 339.

Bichloräthylenchlorosulfid. Terchloräthylsulfid, GUTHRIE.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von Gechlortem-Zweifach-Chlorschwefelvine mit Chlorgas. $C^4H^3S^2Cl^2 + 3\,Cl = C^4H^2Cl^3S + HCl + SCl$. Man leitet das Chlorgas zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, hernach bei 100° ein, befreit das entstandene Product durch Erhitzen auf 100° und längeres Hindurchleiten eines raschen Kohlensäurestroms vom überschüssigen Chlor, sowie von Salzsäure und Chlorschwefel, digerirt mit Wasser und reinigt schliesslich durch wiederholtes Lösen in Vinäther und nachheriges Verdunsten. — 2. Durch Behandlung von Einfach-Chlor-Schwefelvine mit Chlor. — 3. Durch Behandlung von Thialöl mit Chlor. $C^4H^5S^2 + 7Cl = C^4H^2Cl^3S + SCl + 3\,HCl$. Man lässt das Chlor anfangs in der Kälte, später bei 100° einwirken und verfährt übrigens wie unter „1" angegeben.

Eigenschaften. Schwach gelbliche, durchsichtige Flüssigkeit von 1,219—1,225 spec. Gew. bei 13°,5. Riecht stechend und erstickend.

			GUTHRIE
4 C	24,0	16,16	15,94
2 H	2,0	1,35	1,11
S	16,0	10,76	10,88
3 Cl	106,5	71,73	71,98
$C^4H^2Cl^3S^2$	148,5	100,00	

Lässt sich nicht für sich, wohl aber im Kohlensäurestrome unzersetzt verflüchtigen. — Löst sich nicht in Wasser. Mischt sich mit *Weingeist* und *Vinäther*. GUTHRIE.

Chlorkern C^4Cl^3H.

* Trichlorvine C^4Cl^3H. (IV. 893.)

E. FISCHER (1864). *Jenaische Jeitschr.* 1, 123.

Man behandelt Anderthalb - Chlorkohlenstoff (oder Einfach-Chlorkohlenstoff) mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und scheidet

aus dem Product durch fractionirte Destillation den bei 87—90° siedenden Antheil. — Farbloses, bei 87—90° siedendes Oel. Riecht dem Einfach-Chlorkohlenstoff ähnlich. Zersetzt sich an der Luft unter Bildung von Salzsäure. Löst sich in Weingeist.

			FISCHER
4 C	24	18,2	18,5
H	1	0,8	1,08
3 Cl	106,5	81,0	80,0
C^4Cl^3H	131,5	100,0	99,58

Chloral. C^4Cl^3H, O^2. (IV. 893.)

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,4903 bei 22,2° oder 1,5183 bei 0°. Siedepunkt 99,1° bei 0,7459 Met. Druck. KOPP (*Ann. Pharm.* 95, 307).

Zersetzungen. Zu 2. Beim Destilliren mit concentrirter *Salpetersäure* oder einer Mischung von Salpetersäure und Vitriolöl bildet sich Chlorpikrin. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 106, 144). — Zu 3. Erwärmt man trocknes Chloral mit dem gleichen Volum rauchender *Schwefelsäure*, so destillirt unter reichlicher Salzsäure-Entwicklung etwa ein Drittel des ersteren ab. Später tritt sehr viel Kohlenoxyd und wenig Kohlensäure auf. Unterbricht man die Einwirkung, sobald schweflige Säure aufzutreten beginnt, so erstarrt die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht zu krystallinischem Chloralid. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 105, 293). — 7. Beim Behandeln von wässrigem Chloral mit *Hydrothiongas* scheidet sich eine krystallinische, schwer lösliche, leicht zersetzbare Verbindung ab. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 106, 253). — 8. Beim Kochen mit *Blausäure und Salzsäure* wird eine syrupförmige, der Milchsäure ähnliche Säure erhalten. — 9. Weingeistiges *Aethyloxyd-Natron* oder weingeistiges Kali zersetzen zu Chloroform und Ameisenvinester. $C^4Cl^3HO^2 + C^4H^6O^2 = C^2HCl^3 + C^4H^5O, C^2HO^3$. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 119, 187).

Verbindungen. Das Chloral verbindet sich mit *Ammoniak* und mit *zweifach-schwefligsaurem Natron.* STÄDELER (*Ann. Pharm.* 106, 253).

Chloralid. $C^{10}H^2Cl^6O^6$. (IV. 899.)

Darstellung. Man erwärmt trocknes Chloral mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure (wobei etwa 1/3 unverändertes Chloral abdestillirt und viel Salzsäure, später Kohlenoxyd entwickelt wird), bis schweflige Säure aufzutreten anfängt. Die nun auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht erstarrt beim Erkalten zu krystallinischem Chloralid, das aus Weingeist umkrystallisirt wird. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 105, 293).

Eigenschaften. Siedet bei 260°. KEKULÉ.

KEKULÉ bestätigt die von STÄDELER berechnete Zusammensetzung $C^{10}H^2Cl^6O^6$. Er fand 18,64 Proc. C, 0,72 H und 65,84—66,15 Proc. Cl.

Quintichlorvinafer. $C^4HCl^5 = C^4Cl^3H, Cl^2 = C^4Cl^4, HCl$. (IV. 904.)

Ein zwischen 110° und 130° siedendes Gemenge von Quadrichlorvinafer und Quintichlorvinafer ist das von ARAN (*Compt. rend.* 31, 845) zur Hervorbringung localer Gefühllosigkeit empfohlene Präparat. MIALHE (*Compt. rend.* 31, 848). WIGGERS bezeichnet dasselbe als *Aether anaestheticus.* Zu seiner Darstellung lässt man überschüssiges trocknes Chlorgas und durch Waschen mit 40—50° warmem Wasser von Weingeistdampf befreites Chlorvinafergas gleichzeitig in einen geräumigen, *anfangs* vom directen Sonnenlicht getroffenen

Ballon strömen, aus dem ein Ableitungsrohr für die unverbundenen Gase in ein mit Wasser gefülltes Gefäss führt. Der Boden des Ballons ist mit einer zwei Zoll hohen Wasserschicht bedeckt, unter welcher sich das Product allmälig sammelt. Es wird mit Wasser gewaschen und noch einige Tage unter Ausschluss des Sonnenlichts mit einem langsamen Strome trocknen Chlorgases behandelt, bis Krystalle von Anderthalb-Chlorkohlenstoff sich auszuscheiden beginnen. Man wäscht darauf nochmals mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium, destillirt und fängt das über 110° Uebergehende gesondert auf. — Statt dessen kann man auch das Chlorvinafergas in eine in einem langen schmalen Kolben befindliche Chlormischung leiten, das Product später abdestilliren und in der angegebenen Weise weiter mit Chlorgas behandeln. Wiggers (*Ann. Pharm.* 82, 217).

* Trichlor-Schwefelvinafer. $C^4H^2Cl^3S = C^4Cl^3H, HS$. (IV. 904.)

Riche (1854). *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283; *Ann. Pharm.* 92, 358.

Man behandelt Schwefelvinafer mit Chlorgas im zerstreuten Tageslichte und ohne abzukühlen, befreit das anfangs schwärzliche, später dunkelgelbe Product durch einen Kohlensäurestrom von Chlor und Salzsäure, destillirt fractionirend und sammelt das zwischen 185—195° Uebergehende. — Gelbliche Flüssigkeit. Siedet bei 189 bis 192°. Riche.

			Riche, Mittel
4 C	24,0	16,16	15,39
2 H	2,0	1,35	1,36
S	16,0	10,78	—
3 C	106,5	71,71	72,40
C^4Cl^3H, HS	148,5	100,00	

Qudrichlor-Schwefelvinafer. $C^4HCl^4S = C^4Cl^3H, ClS = C^4Cl^4, HS$. (IV. 905.)

Zur Darstellung behandelt man Schwefelvinafer mit stark überschüssigem Chlor bei 60—80° im Tageslicht, reinigt das Product durch Hindurchleiten von Kohlensäure und sammelt bei fractionirender Destillation das bei 217—222° Uebergehende. Hält im Mittel 12,88 Proc. C, 0,83 H und 77,2 Cl. Riche (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 283).

Chlorkern C^4Cl^4.

Einfach-Chlorkohhlenstoff. C^4Cl^4. (IV. 906.)

Bildung. 4. Bei Behandlung von Anderthalb-Chlorkohlenstoff mit Zink und verdünnter Schwefelsäure. Eignet sich zur Darstellung. Geuther (*Ann. Pharm.* 107, 212).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,649 bei 0°. Siedepunkt 123°,9 bei 0,7618 Met. Druck. Pierre (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 199).

Zersetzungen. Zu 3. Bei Behandlung mit *Wasserstoffgas* in beginnender Rothglühitze entsteht viel Vinegas. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 48). — Beim Behandeln mit *Zink und verdünnter Schwefelsäure* wird Trichlorvine, C^4Cl^3H, gebidet. Fischer (*Jenaische Zeitschr.* 1, 123). — 7. Bei 12—18stündigem Erhitzen mit *Aethyloxyd-*

Natron (etwa 4 At. auf 1 At. C^4Cl^4) auf 100—120° entsteht ein Gemenge, welches hauptsächlich Bichloressigvinester und biäthylglyoxylsaures Natron enthält. In geringerer Menge entsteht ein bei 205° siedendes Oel. Dieses hält 39,0—39,9 Proc. C, 6,5—7,0 H und 30,3—30,8 Cl (Rechn. für $C^{16}Cl^2H^{16}O^8$ = 38,9 C, 6,5 H und 28,7 Cl). Fischer und Geuther (*Jenaisch. Zeitschr.* 1, 47).

Perchlorvinäther. $C^4Cl^5O = C^4Cl^4,ClO$. (IV. 907.)

Zersetzungen. Bei Destilliren von Perchlorvinäther mit den *Salzen organischer Säuren* erfolgt im Allgemeinen Zersetzung unter Bildung von Einfach-Chlorkohlenstoff, Chlormetall, Säurehydrat oder Säureanhydrid, Kohlensäure und brennbaren Gasen. Mit ameisensaurem Alkali z. B. entstehen Einfach-Chlorkohlenstoff, Kohlensäure, Chlormetall und Wasser, mit essigsaurem Alkali Einfach-Chlorkohlenstoff, Essigsäure, Chlormetall, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Malaguti (*Compt. rend.* 41, 625).

Anderthalb-Chlorkohlenstoff. $C^4Cl^6 = C^4Cl^4, Cl^2$. (IV. 911.)

Zersetzungen. Leitet man den Dampf des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs mit *Wasserstoff* gemengt durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte, schwach rothglühende Röhre, so wird viel Vinegas neben etwas Sumpfgas gebildet. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 69). — Bei Behandlung mit *Zink* und *verdünnter Schwefelsäure* entsteht Einfach-Chlorkohlenstoff. Geuther (*Ann. Pharm.* 107, 212).

Bromchlorkern C^4BrClH^2.

* Bromchlorvine. C^4BrClH^2. (IV. 915.)

H. Müller (1864). *N. Chem. Soc. J.* 2, 420; *Ann. Pharm.* 1865. *Suppl.* 3, 287.
Chlorbromäthylen.

Bildung und Darstellung. Durch Destillation von weingeistigem Zweifach-Brom-Chlorvine (C^4ClH^3, Br^2) mit Cyankalium.

Eigenschaften. Farblose, sehr schwere, bei 55—58° siedende, etwas stechend riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren oder bei wiederholtem Destilliren in eine weisse krystallinische Masse von gleicher Zusammensetzung verwandelt. Hält 53,51 Proc. Br und 26,78 Cl (Rechn. 56,50 Br und 25,08 Cl). Müller.

* Einfach-gechlortes Bromacetyl. $C^4BrClH^2, O^2 = C^4ClH^2O^2, Br$. (IV. 915.)

H. Gal (1864). *Compt. rend.* 58, 1008; *Ann. Pharm.* 132, 177; *Chem. Centr.* 1864, 900.

P. De Wilde (1864). *Ann. Pharm.* 132, 171.

Bildung. Beim Einwirken von Dreifach-Bromphosphor auf Chloressigsäure. $3\,C^4ClH^3O^4 + 2\,PBr^3 = 3\,C^4BrClH^2O^2 + 3\,HBr + 2\,PO^3$. Gal. Wilde.

Darstellung. Zu 3 At. Chloressigsäure und 2 At. rothem Phosphor, die sich in einer aufwärts gerichteten und mit aufsteigendem Kühlrohr verbundenen

Retorte befinden, lässt man mittelst einer fein ausgezogenen Glasröhre 6 At. Brom fliessen, destillirt nach beendigter Einwirkung und scheidet aus dem Destillat durch fractionirte Destillation den bei 127° siedenden Antheil. Wilde. Gal.

Eigenschaften. Farblose, bald gelblich werdende Flüssigkeit von 1,913 spec. Gew. bei 9°. Siedet bei 127°. Raucht an der Luft und riecht stark und stechend. Wilde.

			Wilde I.	Wilde II.	Gal
4 C	24	15,24	14,99	—	15,0
2 H	2	1,27	1,48	—	1,4
2 O	16	10,16	—	—	—
Br	80	50,79	51,14	73,07	73,0
Cl	35,5	22,54	22,37		
C^4BrClH^2, O^2	157,5	100,00			

Zersetzungen. Wasser zersetzt zu Hydrobromsäure und Chloressigsäure. Wilde.

* Einfach-gebromtes Chloracetyl. $C^4BrClH^2, O^2 = C^4BrH^2O^2, Cl$. (IV. 915.)

H. Gal (1864). *Compt. rend.* 58, 1008; *Ann. Pharm.* 132, 177.
P. de Wilde (1864). *Ann. Pharm.* 132, 171.

Bildung. Beim Einwirken von Dreifach-Chlorphosphor auf Bromessigsäure. Gal. Wilde.

Darstellung. Man erhitzt 3 At. Bromessigsäure in einer mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr verbundenen Retorte im Wasserbade und lässt aus einer ausgezogenen Glasröhre 2 At. Dreifach-Chlorphosphor einfliessen. Nachdem die langsam verlaufende Einwirkung schliesslich durch etwas stärkeres Erwärmen beendet ist, wird destillirt und aus dem Destillat der bei 127° siedende Theil abgeschieden. Wilde.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1,908 spec. Gew. bei 9°. Siedet bei 127°. Raucht an der Luft. Von starkem, stechendem Geruch. Wilde. Siedet bei 133—135°. Färbt sich allmälig röthlich. Gal.

			Wilde	Gal
4 C	24	15,24	15,23	14,9
2 H	2	1,27	1,43	1,2
2 O	16	10,16	—	—
Br	80	50,79	73,23	72,7
Cl	35,5	22,54		
C^4BrClH^2, O^2	157,5	100,00		

Zersetzungen. Wasser zersetzt zu Salzsäure und Bromessigsäure, *Weingeist* zu Salzsäure und Bromessigvinester. Gal. Bei der Zersetzung mit *Wasser* entstehen gleichzeitig Salzsäure und Bromessigsäure und Hydrobromsäure und Chloressigsäure, und zwar nimmt bei Anwendung von Wärme die Menge der letzteren zu. Wilde.

Gepaarte Verbindungen der Chlorkerne.

Chlorameisenvinester. $C^6H^5ClO^4 = C^4ClH^4O, C^2HO^3$. (IV. 919.)

Zersetzungen. 6. Bei Behandlung der wässrig-weingeistigen Lösung des Chlorameisenvinesters mit *Zink* und *Schwefelsäure* wird er in Kohlenvinester verwandelt. Dieselbe Umsetzung bewirkt auch schon *Weingeist* allein bei gewöhnlicher Temperatur. $C^6H^5ClO^4 + C^4H^6O^2 = 2(C^4H^5O, CO^2) + HCl$. Butlerow (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1863, 484). — 7. *Natriumamalgam* zersetzt unter Bildung von kohlensaurem Natron, Chlornatrium und Weingeist. Butlerow. — 8. Mit *Zinkmethyl* zerfällt der Chlorameisenvinester unter heftiger Einwirkung in Kohlensäure, Sumpfgas, Vinegas und Chlorzink. $C^6H^5ClO^4 + C^2H^3Zn = 2CO^2 + C^2H^4 + C^4H^4 + ZnCl$. Butlerow.

* Chloressig-Vinester. $C^8H^7ClO^4 = C^4H^5O, C^4ClH^2O^3$. (IV. 924.)

E. Willm (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 97; *Ann. Pharm.* 102, 109; *Chem. Centr.* 1857, 571.

Heintz. *Pogg.* 114, 440; *Zeitschr. f. d. ges. Naturw.* 18, 393.

Bildung und Darstellung. 1. Man vermischt Einfach-gechlortes Chloracetyl mit Weingeist unter guter Abkühlung, wäscht nach in wenigen Augenblicken beendeter Reaction mit Wasser, schüttelt mit Chlorcalcium und reinigt durch wiederholte Rectification. Willm. — 2. Man leitet in eine weingeistige Lösung von Chloressigsäure trocknes Salzsäuregas und fällt den gebildeten Ester durch Wasser. Heintz.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und unter 0,758 Meter Druck bei 143°,5 siedend. Dampfdichte 4,46. Riecht ätherartig und schmeckt brennend. Willm.

			Willm		Maass	Dichte
8 C	48,0	39,19	38,87	C-Dampf	8	3,3280
7 H	7,0	5,72	5,87	H-Gas	7	0,4851
4 O	32,0	26,14	—	O-Gas	2	2,2186
Cl	35,5	28,95	29,03	Cl-Gas	1	2,4543
$C^4H^5O, C^4ClH^2O^3$	122,5	100,00		Ester-Dampf	2	8,4860
					1	4,2430

Zersetzungen. 1. Brennt mit glänzend grün gesäumter Flamme. — 2. *Kali* zerlegt zu Weingeist und chloressigsaurem Kali. Willm. — 3. Beim Erhitzen mit wässrigem *Methylamin* auf 120—130° entsteht Sarkosin. Volhard (*Ann. Pharm.* 123, 261). — 4. Beim Erhitzen mit *glycolsaurem Natron* auf 130—150° entsteht Glycol-Vinester, $C^4H^5O, C^4H^3O^5$. Heintz. — 5. Kocht man Chloressig-Vinester, der mit dem 9—10fachen Volum 90proc. Weingeists vermischt ist, mit seinem gleichen Gewicht *cyansaurem Kali* in einem mit aufsteigendem Kühlrohr verbundenen Kolben, bis der Geruch des ersteren verschwunden ist, so entsteht Allophanvinester und eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure $C^{12}H^{10}N^2O^8$ neben Chlorkalium und anderen Producten. Saytzeff (*Ann. Pharm.* 133, 329). — 6. Beim

Kochen von Chloressig-Vinester mit wässrigem *Cyankalium* entsteht unter reichlicher Blausäureentwicklung cyanessigsaures Kali neben Chlorkalium und Weingeist. KOLBE (*Ann. Pharm.* 131, 348). Kocht man mit weingeistigem Cyankalium, so wird Cyanessig-Vinester als schweres, über 200° siedendes, fast geruchloses, süsslich schmeckendes Oel erhalten. H. MÜLLER (*N. Chem. Soc. J.* 2, 109; *Ann. Pharm.* 131, 350).

Bichloressigvinester. $C^8Cl^2H^6O^4 = C^4H^5O, C^4Cl^2HO^3$. (IV. 924.)

E. FISCHER und A. GEUTHER. *Jenaische Zeitschr.* 1, 47.

H. MÜLLER. *Bull. Soc. Chim.* 2, 126; *Ann. Pharm.* 133, 156.

Dichloressigsäure-Aethyläther.

Bildung und Darstellung. 2. Beim Erhitzen von Einfach-Chlorkohlenstoff mit Aethyloxyd-Natron entsteht neben anderen Producten (s. Einfach-Chlorkohlenstoff) auch Bichloressigvinester. Man erhitzt 1 At. des ersteren mit etwa 4 At. des letzteren 12—18 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100—120°, destillirt das Product, versetzt das Destillat mit Wasser und trennt vom ausgeschiedenen Oel den bei 150—154° siedenden Theil durch fractionirte Destillation. — 3. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut weingeistige Lösung von Bichloressigsäure. MÜLLER.

Eigenschaften. Farbloses Oel von 1,29 spec. Gew. bei 22°. Siedet bei 153°. FISCHER und GEUTHER. Siedet bei 186°. MÜLLER. Riecht angenehm ätherartig.

			FISCHER u. GEUTHER, Mittel
8 C	48	30,6	30,5
6 H	6	3,8	3,95
4 O	32	20,4	—
2 Cl	71	45,2	47,9
$C^8Cl^2H^6O^4$	157	100,0	

Zersetzungen. Der Bichloressigvinester zersetzt sich beim *Aufbewahren* rasch unter Bildung von Salzsäure und Oxalsäure. — Bei längerem Erhitzen mit *Wasser* auf 120° entstehen Salzsäure, Glyoxylsäure und Weingeist. $C^8Cl^2H^6O^4 + 4\,HO = C^4H^2O^6 + 2\,HCl + C^4H^6O^2$. — Wässriges *Kali* zersetzt unter Bildung von Weingeist und Oxalsäure. FISCHER und GEUTHER. Vergl. IV. 925.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser. FISCHER und GEUTHER.

Amidkern C^4AdH^3.

Acetamid. $C^4NH^5O^2 = C^4AdH^3, O^2$. (V. 1.)

$N\begin{cases}C^4H^3O^2\\H\\H\end{cases}$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 2. Durch trockne Destillation von essigsaurem Ammoniak. Leitet man trocknes Ammoniakgas in anfangs gekühlte, später bis zum beginnenden Sieden erhitzte Essigsäure und destillirt dann, so geht über 160° viel im Kühlrohr krystallisirendes Acetamid über und von 190° an folgt reines Acetamid, dessen Ausbeute über 1/4 der angewandten Essigsäure beträgt. KÜNDIG (*Ann. Pharm.* 105, 277).

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,11—1,13. MENDIUS (*Liebig-Kopp* 1860, 17). Siedepunkt 222° (V. 1 ist irrthümlich 121 statt 221° angegeben).

Zersetzungen. Bei Einwirkung *rauchender Schwefelsäure* entsteht Bisulfometholsäure. — Bei Behandlung mit *wasserfreier Phosphorsäure* (vergl. V. 1) wird Acetonitril neben etwas Blausäure und Essigsäure gebildet. $C^4NH^5O^2 - 2HO = C^4NH^3$. BUCKTON und HOFMANN (*Ann. Pharm.* 100, 129). — *Fünffach-Chlorphosphor* gibt mit Acetamid unter stürmischer Einwirkung Dreifach-Chlorphosphor-Acetonitril. HENKE (*Ann. Pharm.* 106, 272). — Beim Erhitzen mit *Wasser* oder bei Einwirkung *wässriger Basen* oder *Säuren* wird das Acetamid leicht in Essigsäure und Ammoniak übergeführt. STRECKER (*Ann. Pharm.* 103, 325).

Verbindungen. Salzsaures Acetamid. — Man versetzt geschmolzenes Acetamid mit Phosphoroxychlorid und löst die unter Wärmeentwicklung entstandene feste Masse in heissem Weingeist, woraus beim Erkalten oder reichlicher auf Zusatz von Vinäther die Verbindung anschiesst — oder besser, man leitet Salzsäuregas auf die Oberfläche einer gekühlten ätherweingeistigen Lösung des Acetamids, bis sie zu einer Krystallmasse erstarrt, und krystallisirt diese aus Weingeist um. — Lange, speerförmige Nadeln von stark saurem Geschmack. Lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Vinäther. Die weingeistige Lösung setzt bei längerem Stehen Salmiakkrystalle und auf Zusatz von Zweifach-Chlorplatin, besonders rasch beim Erwärmen, Platinsalmiak ab. STRECKER (*Ann. Pharm.* 103, 321).

			STRECKER
8 C	48,0	31,06	—
11 H	11,0	7,12	—
2 N	28,0	18,14	18,3
4 O	32,0	20,71	—
Cl	35,5	22,97	22,8
$2C^4H^5NO^2, HCl$	154,5	100,00	

Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200°, so entsteht ausser Chloracetyl, Acetonitril und Salmiak Biacetamid und salzsaures Acediamin. STRECKER.

Salpetersaures Acetamid. $C^4H^5NO^2, NO^5, HO$. — Aus einer Lösung von Acetamid in kalter concentrirter Salpetersäure setzen sich beim freiwilligen Verdunsten farblose Krystalle ab. Schmelzen beim Erwärmen und verpuffen bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand. Halten 45,2 Proc. NO^5 (Rechn. 44,2 NO^5). STRECKER.

Quecksilber-Acetamid. — Man erwärmt wässriges Acetamid gelinde mit überschüssigem Quecksilberoxyd und verdunstet das Filtrat im Vacuum, wobei weisse Krystallrinden erhalten werden. STRECKER. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man sechsseitige, zwei- und eingliedrige, gut ausgebildete Prismen. Schmelzen bei 195°. MORKOWNIKOFF (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1863, 534 mit näheren krystallogr. Angaben von WAGNER).

			Morkownikoff, Mittel	Strecker
4 C	24	15,82	15,39	—
N	14	8,86	9,08	—
4 H	4	2,53	2,69	—
2 O	16	9,50	—	—
Hg	100	63,29	62,53	62,8
$C^4HgH^4NO^2$	158	100,00		

Hydrothion fällt aus der wässrigen Lösung das Quecksilber nicht, *Zweifach-Hydrothion-Ammoniak* aber vollständig. Morkownikoff. — *Ammoniak* bewirkt darin eine gelbliche, beim Kochen sich vermehrende Trübung. — *Kali* fällt erst beim Kochen weisse Flocken. Strecker. — *Natriumamalgam* zersetzt unter Bildung von Ammoniak und Essigsäure. Morkownikoff. — *Zink* und *Kadmium* scheiden metallisches Quecksilber ab, während Acetamid in Lösung bleibt. Strecker.

Löst sich leicht in *Wasser*, wenig in *Weingeist*. Strecker.

Silber-Acetamid. $C^4AgH^4NO^2$. — Man löst frisch gefälltes Silberoxyd in wässrigem Acetamid und verdunstet. Schuppen. Strecker. Morkownikoff gelang die Darstellung nicht.

* Aethylacetamid. $C^8NH^9O^2 = C^4Ad(C^4H^5)H^2, O^2 = (C^4H^5)(C^4H^3O^2)HN$. (V. 1.)

A. Wurtz (1850). *Compt. rend.* 37, 180; *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 491 und 42, 43; *Ann. Pharm.* 76, 334 und 88, 314; *J. pr. Chem.* 52, 235 und 60, 140; *Chem. Centr.* 1851, 186 und 1853, 633.

Bildung. 1. Beim Behandeln von Essigvinester mit Aethylamin. — 2. Beim Einwirken von Eisessig auf Cyanvinester. $C^4H^5O, C^2NO + C^4H^4O^4 = C^8NH^9O^2 + 2CO^2$.

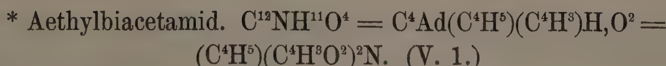
Darstellung. Man vermischt gleiche Maasse Cyanvinester und Eisessig, erwärmt nach Beendigung der bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure sehr rasch erfolgenden Einwirkung gelinde, destillirt darauf und fängt das bei etwa 200° Uebergehende gesondert auf.

Eigenschaften. Farblose, dickliche Flüssigkeit von 0,942 spec. Gew. bei 4°,5. Siedet bei 205°.

			Wurtz
8 C	48	55,11	54,70
N	14	16,09	16,10
9 H	9	10,34	10,22
2 O	16	18,46	—
$C^8NH^9O^2$	87	100,00	

Zersetzungen. Beim Erhitzen mit *Kali* wird das Aethylacetamid zersetzt unter Bildung von essigsaurem Kali und Aethylamin.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* und *Weingeist* in allen Verhältnissen. Kali scheidet es aus der wässrigen Lösung in der Kälte unverändert aus. Wurtz.

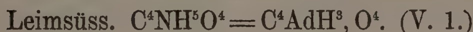


* Aethylbiacetamid. $C^{12}NH^{11}O^4 = C^4Ad(C^4H^5)(C^4H^3)H,O^2 = (C^4H^5)(C^4H^3O^2)^2N$. (V. 1.)

Bildung und Darstellung. Durch Erhitzen von Cyanvinester mit Essigsäureanhydrid. Man erhitzt gleiche Maasse beider Flüssigkeiten in einem sehr starken zugeschmolzenen Rohr von grünem Glase einige Stunden auf 180—200°, öffnet darauf das zuvor stark erkältete Rohr, um die Kohlensäure entweichen zu lassen, erwärmt gelinde, um den Rest derselben auszutreiben, destillirt darauf und sammelt das zwischen 185° und 192° Uebergehende.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von 1,0092 spec. Gew. bei 20°. Siedet bei etwa 190°. WURTZ.

			WURTZ
12 C	72	55,81	55,69
N	14	10,85	—
11 H	11	8,52	8,95
4 O	32	24,82	—
$C^{12}NH^{11}O^4$	129	100,00	



Leimsüss. $C^4NH^5O^4 = C^4AdH^3, O^4$. (V. 1.)

Glycin.

Bildung. 2. Bei Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure, PERKIN und DUPPA (*Chem. Soc. Qu. J.* 11, 22) oder Chloressigsäure, CAHOURS (*Compt. rend.* 46, 1044).

Darstellung. Die nach längerem Kochen von Hippursäure mit rauchender Salzsäure erhaltene, von der ausgeschiedenen Benzoësäure getrennte Lösung wird verdunstet und das rückständige salzsaure Leimsüss so lange über freiem Feuer erhitzt, als noch Salzsäure oder Benzoësäure fortgehen. Darauf löst man in Wasser, versetzt mit Silberoxyd, so lange noch Chlorsilber gebildet wird, befreit das Filtrat durch Hydrothion vom gelösten Silber und verdunstet zum Krystallisiren. KRAUT und HARTMANN (*Ann. Pharm.* 133, 100).

Eigenschaften. Krystallogr. Mittheil. von SCHABUS s. *Liebig-Kopp* 1854, 676 und von KEFERSTEIN s. *Pogg.* 99, 275. Röthet Lackmus merklich. DESSAIGNES (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143).

Zersetzungen. 8. Bei Einwirkung von *salpetriger Säure* auf wässriges Leimsüss entsteht Glycolsäure unter Entwicklung von Stickgas. $C^4NH^5O^4 + NO^3 = C^4H^4O^6 + HO + 2N$. SOCOLOFF und STRECKER (*Ann. Pharm.* 80, 18). — 9. Beim Erhitzen von trocknem Leimsüss mit wasserfreiem *Baryt* wird Methylamin gebildet. $C^4NH^5O^4 + 2BaO = C^2NH^5 + 2(BaO,CO^2)$. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 322). Bei längerem Erhitzen mit Barytwasser auf 250° im geschlossenen Rohr entsteht kein Methylamin, sondern Ammoniak. KRAUT (*Ann. Pharm.* 133, 100). — 10. Beim Kochen mit Wasser und *Quecksilberoxyd* wird Quecksilber abgeschieden unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von ameisensaurem Ammoniak und anderen Producten. DESSAIGNES (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143). — 11. Aus einer gemischten wässrigen, mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von Leimsüss und *Cyanamid* krystallisirt nach einigen Tagen Glycocyamin. $C^4NH^5O^4 + C^2N^2H^2 = C^6N^3H^7O^4$. STRECKER (*Compt. rend.* 52, 1212).

Verbindungen. Salzsaures Leimsüss. — a. *Einfach.* — Zwei- und zweigliedrig. SCHABUS (*Liebig-Kopp* 1854, 676 mit genaueren krystallogr. Ang.). — b. *Halb.* — Beim Einleiten von Ammoniak in weingeistiges einfach-salzsaures Leimsüss fallen Nadeln der Verbindung $2\,C^4NH^5O^4$, HCl nieder. KRAUT und HARTMANN.

Salpetersaures Leimsüss. — b. *Halbsalpetersaures.* $2\,C^4NH^5O^4$, HO,NO^5. — Verdampft man eine Lösung von 2 At. Leimsüss in 1 At. verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die allmälig krystallinisch erstarrt. Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure 28,65 Proc. NO^5,HO (Rechn. 29,57 NO^5,HO). DESSAIGNES (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143).

Leimsüss-Zinkoxyd. $C^4NH^5O^4,ZnO = C^4NH^4ZnO^4 + Aq$. — Krystallisirt aus einer Lösung von Zinkoxyd in heissem wässrigem Leimsüss beim Erkalten in seideglänzenden Blättern. Hält lufttrocken 35,75 Proc. ZnO (Rechn. 35,07 ZnO). DESSAIGNES.

Leimsüss-Kadmiumoxyd. $C^4NH^5O^4,CdO = C^4NH^4CdO^4 + Aq$. — Gleicht der vorhergehenden Verbindung. Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure 45,82 Proc. CdO (Rechn. 45,94 CdO). DESSAIGNES.

Leimsüss-Quecksilberoxyd. $C^4NH^5O^4, HgO = C^4NH^4HgO^4 + Aq$. — Aus einer Lösung von Quecksilberoxyd in schwach erwärmtem wässrigem Leimsüss schiessen beim Erkalten kleine, zusammengewachsene, beim Trocknen undurchsichtig werdende Krystalle an. Halten nach dem Trocknen im Vacuum 58,98 Proc. HgO (Rechn. 59,02 HgO). DESSAIGNES.

Leimsüss-Silberoxyd. — Die Verbindung $C^4NH^4AgO^4$ ist nur zu erhalten, wenn man die kochend mit Silberoxyd gesättigte Leimsüsslösung über Vitriolöl verdunstet. Versetzt man die Lösung mit Weingeist, so scheidet sich die auf 4 At. Leimsüss nur 3 At. Silberoxyd enthaltende Verbindung ab. KRAUT und HARTMANN.

Salzsaures Zweifach-Chlorplatin-Leimsüss. — Die V. 11 beschriebenen Krystalle sind $C^4NH^5O^4$, HCl, $PtCl^2$. Halten 35 Proc. Pt. (Rechn. 35,09 Pt). CAHOURS (*Compt. rend.* 44, 567).

* Aethylglycin oder Aethylglycocoll. $C^4NH^4(C^4H^5)O^4 = C^4AdH^2(C^4H^5)O^4$. (V. 12.)

G. v. SCHILLING (1863). *Ann. Pharm.* 127, 97; *J. pr. Chem.* 91, 128; *Chem. Centr.* 1863, 801.

W. HEINTZ. *Ann. Pharm.* 129, 33.

Aethylamidoessigsäure, SCHILLING. *Aethylglycolamidsäure. Glycinäthyläther.*

Bildung und Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Leimsüss mit Jodvinafer. — Man erhitzt Leimsüss mit 1 At. Jodvinafer und etwas absolutem Weingeist im zugeschmolzenen Rohr etwa 8 Stunden auf 115—120°, verdunstet dann das Product über Schwefelsäure, schüttelt die entstandenen Krystalle von Hydriod-Aethylglycin in wässriger Lösung zur Entfernung von anhängendem Jod mit Vinäther und reinigt sie durch mehrfaches Umkrystallisiren. Ihre wässrige Lösung gibt nach dem Behandeln mit Silberoxyd und

Abfiltriren des Jodsilbers beim Verdunsten im Vacuum krystallisirtes Aethylglycinsilber. Wird dieses in Wasser gelöst und mittelst Hydrothion das Silber ausgeschieden, so liefert das Filtrat beim freiwilligen Verdunsten kleine Krystalle von Aethylglycin. SCHILLING. — 2. Durch Einwirkung von Aethylamin auf Chloressigsäure. — Man sättigt 1 Th. wässriges Aethylamin mit Chloressigsäure, fügt dann noch 2 Th. von ersterem hinzu und kocht etwa 12 Stunden in einem mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr verbundenen Kolben. Darauf destillirt man mit überschüssigem Bleioxydhydrat, um das noch vorhandene Aethylamin wieder zu gewinnen, bringt den Rückstand im Wasserbade zur Trockne, kocht die trockne Masse mit Wasser aus und entfernt in Lösung gehendes Blei durch Kohlensäure. Der beim Verdunsten des Auszuges bleibende Syrup setzt allmälig eine geringe Menge krystallinischen Aethylglycins ab, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Gleichzeitig entstehen noch zwei andere, bis jetzt nicht näher untersuchte Körper. HEINTZ.

Eigenschaften. Kleine, farblose, an der Luft rasch zerfliessende Blättchen von schwach alkalischer Reaction. Schmelzen bei 130°. Geruchlos und von süsslich-scharfem Geschmack. HEINTZ.

			HEINTZ
8 C	48	46,60	46,36
N	14	13,59	13,32
9 H	9	8,74	8,94
4 O	32	31,07	—
$C^4NH^4(C^4H^5)O^4$	103	100,00	

Die nach „1“ und „2“ dargestellten Verbindungen sind vielleicht nur isomer und nicht identisch.

Zersetzungen. Wird die wässrige Lösung in der *Wärme* verdunstet, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von Leimsüss. SCHILLING. — Beim Kochen der wässrigen Lösung mit *Silberoxyd* zerfällt das Aethylglycin in Leimsüss und Weingeist. KRAUT und HARTMANN (*Ann. Pharm.* 133, 103).

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist.*

Hydriod-Aethylglycin. — Darstell. s. oben. Wasserhelle, rhombische Prismen. Röthen Lackmus stark. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und auch in Vinäther. SCHILLING.

			SCHILLING
8 C	48	20,78	20,82
N	14	6,06	—
10 H	10	4,33	4,40
4 O	32	13,86	—
J	127	54,97	54,96
$C^4NH^4(C^4H^5)O^4,HJ$	231	100,00	

Das salzsaure Salz bildet grosse, farblose Krystalle. Das schwefelsaure Salz ist syrupartig. Mit Einfach-Chlorquecksilber und Zweifach-Chlorplatin bildet das salzsaure Salz krystallisirende Doppelverbindungen. Eine beim Kochen von Aethylglycin mit Kupferoxydhydrat entstehende Kupferverbindung krystallisirt in grossen, tiefblauen Tafeln. HEINTZ.

* Bimethylglycin. $C^8NH^9O^4 = C^4NH^3(2\,C^2H^3)O^4$. (V. 12.)

G. v. SCHILLING (1863). *Ann. Pharm.* 127, 97.

Dimethylamidoessigsäure.

Werden gleiche Atome Leimsüss und Jodformafer mit absolutem Weingeist im zugeschmolzenen Rohr etwa 7 Stunden auf 100° erhitzt, so

krystallisiren beim Erkalten des Products spiessige, in Weingeist fast unlösliche Krystalle von noch nicht ermittelter Zusammensetzung. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten andere Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wasserhelle rhombische Säulen darstellen, welche Lackmus röthen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Sie halten bei 100° getrocknet 20,69 Proc. C, 4,46 H und 54,66 J (Rechn. für $C^8NH^9O^4,HJ$ = 20,79 C, 4,33 H und 54,96 J). SCHILLING. — Beim Erhitzen von weingeistigem Leimsüss mit Jodformafer, wird nur 1/3 des Leimsüss in Bimethylglycin verwandelt, der Rest als Halb-Hydriod-Leimsüss ausgeschieden. $3\,C^4NH^5O^4 + 2\,C^2H^3J = C^8NH^9O^4, HJ + 2\,C^4NH^5O^4, HJ$. Aus dem Hydriod-Bimethylglycin kann durch Behandeln mit Chlorsilber leicht das in weissen, luftbeständigen Nadeln krystallisirende *Hydrochlor-Bimethylglycin*, $C^8NH^9O^4$, HCl, erhalten werden. Dieses wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, aber durch längeres Kochen mit Wasser und feuchtem Silberoxyd in Holzgeist und Leimsüss gespalten. KRAUT und HARTMANN (*Ann. Pharm.* 133, 103).

* Acetylglycin oder Acetursäure. $C^4NH^4(C^4H^3O^2)O^4 = C^4AdH^2(C^4H^3O^2)O^4 = C^4NH^5O^4, C^4H^2O^2$. (V. 12.)

KRAUT und HARTMANN (1865). *Ann. Pharm.* 133, 105.

Bildung und Darstellung. Kocht man überschüssiges Leimsüss-Silberoxyd mit in absolutem Vinäther vertheiltem Chloracetyl (C^4ClH^3,O^2) längere Zeit und filtrirt dann, so ist der auf dem Filter bleibende Rückstand nach dem Auswaschen mit Vinäther ein Gemenge von Chlorsilber, Leimsüss-Silberoxyd und Acetylglycin, dem letzteres durch wasserfreien Weingeist entzogen werden kann.

Eigenschaften. Kleine, weisse Krystalle. Röthen Lackmus und schmecken sauer.

			KRAUT und HARTMANN
8 C	48	41,03	41,5
N	14	11,97	—
7 H	7	5,98	6,4
6 O	48	41,02	—
$C^8NH^7O^6$	117	100,00	

Zersetzungen. Das Acetylglycin bräunt sich bei 130°, ohne vorher Wasser zu verlieren. Beim Kochen mit Wasser wird es nicht verändert.

Verbindungen. Löslich in *Wasser* und *Weingeist.* — Die *Salze* sind sämmtlich in Wasser löslich. *Calcium-*, *Blei-* und *Silber*salz krystallisiren. KRAUT und HARTMANN.

Glycolamid. $C^4NH^5O^4 = C^4AdH^2, O^4$. (V. 12.)

(Vergl. VI. 54.)

Bildung. 3. Bei Behandlung von Glycol-Vinester, $C^4H^5O, C^4H^3O^5$, mit wässrigem Ammoniak. HEINTZ (*Pogg.* 114, 440).

Eigenschaften. Schmilzt bei 120° unzersetzt. HEINTZ.

Zersetzungen. Das Glycolamid verschluckt bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur nicht ganz 1 Atom *Salzsäuregas* unter Bildung einer gummiartigen, in Wasser leicht löslichen und damit sich zersetzenden Masse. Bei 130—150° entstehen dagegen Salmiak und Glycolid. *Wässrige Salzsäure* oder *Salpetersäure* zerlegen schon in der Kälte zu Glycolsäure und Ammoniaksalz. HEINTZ (*Ann. Pharm.* 123, 315).

* Aethylglycolamid. $C^4NH^4(C^4H^5)O^4 = C^4AdH^2(C^4H^5), O^4$. (V. 12.)

W. Heintz (1864). *Ann. Pharm.* 129, 29.

Bildung und Darstellung. Glycolvinester und Aethylamin zersetzen sich in weingeistiger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeist und Aethylglycolamid. Dieses hinterbleibt beim Verdunsten als dicker Syrup und wird durch vorsichtige Destillation gereinigt.

Eigenschaften. Syrupdicke Flüssigkeit. Kocht bei etwa 250°.

			Heintz
8 C	48	46,60	46,27
N	14	13,59	—
9 H	9	8,74	8,79
4 O	32	31,07	—
$C^4NH^4(C^4H^5)O^4$	103	100,00	

Zersetzungen. Wasser ist auch beim Kochen ohne Einwirkung. *Alkalien* dagegen zersetzen schon in der Kälte zu Aethylamin und glycolsaurem Salz.

Verbindungen. Mischt sich mit *Wasser* und *Weingeist* in jedem Verhältniss und ist auch in *Vinäther* etwas löslich.

Mit *Salzsäure* geht das Aethylglycolamid eine Verbindung ein, die beim Verdunsten der wässrigen Lösung als Syrup zurückbleibt. Heintz.

Amidkern C^4Ad^4.

* Aethylenharnstoff. $C^8N^4H^{10}O^4 = C^4Ad^2(N^2(C^4H^4)H^2)O^4$. (V. 12.)

J. Volhard (1861). *Ann. Pharm.* 119, 348; *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 268; *J. pr. Chem.* 85, 291; *Chem. Centr.* 1861, 664; *Compt. rend.* 52, 664.

Bildung und Darstellung. Man erwärmt wässriges salzsaures Aethylenbiamin mit cyansaurem Silberoxyd zu gleichen Atomen auf dem Wasserbade, filtrirt nach sehr rasch beendeter Einwirkung, entfernt aus dem Filtrat eine Spur von gelöstem cyansaurem Silberoxyd durch einige Tropfen Salzsäure und verdunstet zur Krystallisation. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. $(C^4H^4)H^4N^2, 2HCl + 2C^2NAgO^2 = C^8N^4H^{10}O^4 + 2AgCl$.

Eigenschaften. Farblose, sternförmig gruppirte Nadeln oder (aus Weingeist krystallisirt) harnstoffähnliche Säulen. Verändert Lackmus nicht. Schmilzt bei 192°. Geruchlos und geschmacklos.

			Volhard, Mittel
8 C	48	32,87	32,53
4 N	56	38,35	38,78
10 H	10	6,84	6,89
4 O	32	21,94	—
$C^8N^4H^{10}O^4$	146	100,00	

Zersetzungen. Ueber den Schmelzpunkt hinaus *erhitzt* schwärzt sich der Aethylenharnstoff und entwickelt ammoniakalische Dämpfe. — *Salpetrige Säure* zersetzt die wässrige Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickgas; dabei entsteht eine Säure, wahrscheinlich Glycolsäure. — Verdünnte *Kali*lösung ist ohne Einwirkung, dampft man aber damit bis zum Schmelzen des Kalihydrats ein, so zerfällt der Aethylenharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylenbiamin.

Verbindungen. Der Aethylenharnstoff löst sich schwer in kaltem *Wasser* und *Weingeist*, gar nicht in Vinäther, aber sehr leicht in kochendem Wasser. — Er verschluckt trocknes *Salzsäuregas*, welches aber beim Erwärmen des Products auf 140—150° wieder entweicht. Wird die salzsaure Verbindung in wässriger Lösung zur Trockne verdampft, so hinterbleibt salzsäurefreier Aethylenharnstoff. — Verdünnte und concentrirte *Mineralsäuren* lösen den Aethylenharnstoff beim Erwärmen, scheiden ihn aber beim Erkalten unverändert wieder aus. — *Salpetersaures Silberoxyd* gibt mit der wässrigen Lösung eine weisse, käsige Fällung, die allmälig schwach krystallinisch wird. Sie hält bei 100° getrocknet 59,0—59,2 Proc. Ag.

Chlorgold-salzsaurer Aethylenharnstoff. $C^8N^4H^{10}O^4, HCl, AuCl^3$. — Dreifach-Chlorgold erzeugt in wässrigem Aethylenharnstoff einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in goldgelben, glänzenden Schuppen krystallisirt. Hält 40,47 Proc. Au (Rechn. 40,53 Au).

Chlorplatin-salzsaurer Aethylenharnstoff. $C^8N^4H^{10}O^4, HCl, PtCl^2$. — Eine mit Zweifach-Chlorplatin versetzte heisse concentrirte Lösung von Aethylenharnstoff setzt beim Erkalten kleine, dunkel-orangegelbe, quadratische Prismen ab, die sich schwer in Weingeist, besser in Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser lösen. Halten bei 100° getrocknet 13,92 Proc. C, 3,29 H und im Mittel 27,88 Pt (Rechn. 12,61 C, 3,14 H und 28,08 Pt). Volhard.

* Aethylenbiäthylharnstoff. $C^{16}N^4H^{18}O^4 = C^4Ad^2(N^2(C^4H^4)(C^4H^5)^2)O^4$. (V. 12.)

J. Volhard (1861). Literat. s. Aethylenharnstoff.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von wässrigem Hydrobrom-Aethylenbiäthylbiamin mit cyansaurem Silberoxyd. Das zum Syrup verdunstete Filtrat vom Bromsilber erstarrt zu einer Krystallmasse, die aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird. — 2. Durch Vereinigung von Cyanvinester mit Aethylenbiamin. Ersterer wird tropfenweise zum Aethylenbiamin gebracht und die entstehende feste Krystallmasse aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt.

Die nach „1“ und „2“ dargestellten Producte sind nicht identisch, sondern isomer. Ersterer wird als α-, letzterer als β-Aethylenbiäthylharnstoff bezeichnet.

Eigenschaften. Der *α-Aethylenbiäthylharnstoff* bildet farblose, durchsichtige, platte Nadeln, die bei 124° unter Zersetzung zu schmel-

zen beginnen und nach völligem Schmelzen bei 164° nicht wieder erstarren. Er ist geruchlos und geschmacklos. — Der *β-Aethylenbiäthylharnstoff* krystallisirt in weissen, verfilzten Nädelchen, welche bei 201° unzersetzt schmelzen und bei 185° wieder erstarren. Geruch- und geschmacklos.

			Volhard α	Volhard β
16 C	96	47,52	47,30	47,65
4 N	56	27,72	—	—
18 H	18	8,91	9,10	9,14
4 O	32	15,85	—	—
$C^{16}N^4H^{18}O^4$	202	100,00		

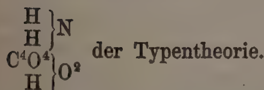
Zersetzungen. Der α-Aethylenbiäthylharnstoff wird schon beim Kochen mit verdünnter *Salzsäure* zu salzsaurem Aethylenbiäthylamin und Salmiak zersetzt. Beim Erhitzen mit *Kali*lösung bis zum Schmelzen des rückständigen Kalihydrats zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylenbiäthylamin. $C^{16}N^4H^{18}O^4 + 4KHO^2 = 4(KO, CO^2) + 2NH^3 + C^{12}N^2H^{16}$.— Der β-Aethylenbiäthylharnstoff kann aus kochender Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Beim Schmelzen mit *Kali*hydrat zerfällt er zu Kohlensäure, Aethylamin und Aethylenbiamin. $C^{16}N^4H^{18}O^4 + 4KHO^2 = 4(KO, CO^2) + 2C^4NH^7 + C^4N^2H^8$.

Verbindungen. Der α-Aethylenbiäthylharnstoff löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist*, nicht in Vinäther. Er bildet ein Platin- und ein sehr unbeständiges Joddoppelsalz. — Der β-Aethylenbiäthylharnstoff löst sich weniger gut in kaltem *Wasser*, schwer in *Weingeist* und gar nicht in Vinäther. Er bildet keine Doppelsalze.

Chlorplatin-salzsaurer α-Aethylenbiäthylharnstoff. $C^{16}N^4H^{18}O^4$, HCl, $PtCl^2$. — Scheidet sich auf Zusatz von Zweifach-Chlorplatin zur concentrirten wässrigen Lösung des Harnstoffs in orangegelben Körnern aus, die sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösen und aus Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisirbar sind. Hält 24,24 Proc. Pt (Rechn. 24,23 Proc. Pt). Volhard.

Sauerstoffamidkern C^4AdHO^2.

Oxaminsäure. $C^4NH^3O^6 = C^4AdHO^2, O^4$. (V. 12.)



Darstellung. 2. Man kocht Oxamid so lange mit überschüssigem wässrigem Ammoniak, bis sich beim Erkalten nur feine, zu Drusen vereinigte Prismen von oxaminsaurem Ammoniak abscheiden. Wird dieses in gesättigter wässriger Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt, so scheidet sich nach 12stündigem Stehen die Oxaminsäure als weisses krystallinisches Pulver ab. Sie wird mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Toussaint (*Ann. Pharm.* 120, 237).

Zersetzungen. Die Oxaminsäure schmilzt bei 173° und zerfällt dabei in Wasser, Oxalsäure und Ameisensäure. — Wirken *Alkalien* oder *Säuren* in der Wärme ein, so entstehen Oxalsäure und Ammoniak. TOUSSAINT.

Verbindungen. Löst sich in 58 Th. *Wasser* von 18°, in 71 Th. Wasser von 14°, schwerer in *Weingeist*, gar nicht in Vinäther. TOUSSAINT.

Oxaminsaures Ammoniak. — Zwei- und eingliedrig. SENARMONT. (Nähere Angaben siehe *Liebig-Kopp* 1857, 296.) — Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung scheidet sich ein körniges Salz mit 3 At. Wasser aus. Hält 20,11—20,63 Proc. HO (Rechn. für $C^4NH^2, NH^4, O^6 + 3$ Aq. = 20,27 HO). ENGSTRÖM (*J. pr. Chem.* 68, 433).

Oxaminsaures Kali. $C^4NH^2KO^6 + 2$ Aq. — Bildet sich auch bei längerem Erhitzen von oxalsaurem Kali-Ammoniak auf 230°. Wird rein erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. — Lange, seideglänzende Nadeln. Lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist. Hält lufttrocken 12,34 Proc. HO und 30,38 KO (Rechn. 12,40 HO und 30,48 KO). ENGSTRÖM (*J. pr. Chem.* 68, 433).

Oxaminsaures Natron. — Krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in mikroskopischen, vierseitigen, zu Gruppen vereinigten, leicht verwitternden Nadeln. Halten 7,52 Proc. HO und 26,31 NaO (Rechn. für $C^4NH^2NaO^6 +$ Aq. = 7,49 HO und 25,94 NaO). Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung werden zusammengewachsene Krystalle mit 10,75—10,88 Proc. HO erhalten. (Rechn. für $2\,C^4NH^2NaO^6 + 3$ Aq. = 10,83 HO). Das aus heisser Lösung anschiessende Salz hält nur 2,33—2,38 Proc. HO. ENGSTRÖM.

Oxaminsaurer Kalk. $C^4NH^2CaO^6 + 4$ Aq. — Mikroskopische quadratische Prismen. Lösen sich in 638 Th. Wasser von 13° und in 24,6 Th. kochendem Wasser. Halten 25,21 Proc. HO und 19,38 CaO (Rechn. 25,00 HO und 19,44 CaO). ENGSTRÖM.

Oxaminsaure Bittererde. $C^4NH^2MgO^6 + 3$ Aq. — Durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurer Bittererde. Feine, zu Körnern gruppirte Nadeln. Halten 20,74—21,21 Proc. HO und 15,88 MgO (Rechn. 21,22 HO und 15,91 HO). ENGSTRÖM.

Oxaminsaures Bleioxyd. — a. *Halb.* $C^4NH^2PbO^6 + PbO$. — Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit basich essigsaurem Bleioxyd. Weisses Pulver. Wird durch Kochen mit Wasser wasserfrei. Unlöslich in Wasser. Hält 74,35 Proc. PbO (Rechn. 73,61 PbO). BACALOGLO (*J. pr. Chem.* 81, 379).

b. *Einfach.* $C^4NH^2PbO^6 +$ Aq. — Durch Fällung des kalten wässrigen Ammoniaksalzes mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Weisses, krystallinisches Pulver. Löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Hält lufttrocken im Mittel 4,78 Proc. HO und 55,23 PbO (Rechn. 4,49 HO und 55,63 PbO). Wird bei 100° wasserfrei. BACALOGLO.

Oxaminsaures Eisenoxydul. $C^4NH^2FeO^6 +$ Aq. — Scheidet sich aus einer gemischten heissen, concentrirten Lösung von oxaminsaurem

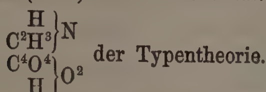
Ammoniak und schwefelsaurem Eisenoxydul beim Erkalten in gelben, mikroskopischen Krystallen ab. Hält 28,05 Proc. FeO (Rechn. 28,8 FeO). Bacaloglo.

Oxaminsaures Nickeloxydul. $C^4NH^2NiO^6 + Aq.$ — Grünlich weisses, körniges Pulver. Schwer löslich in heissem Wasser. Hält im Mittel 7,79 Proc. HO und 29,74 NiO (Rechn. 7,11 HO und 29,70 NiO). Bacaloglo.

Oxaminsaures Kupferoxyd. $C^4NH^2CuO^6 + Aq.$ — Scheidet sich beim Kochen einer gemischten, mässig verdünnten Lösung von oxaminsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd als blaues, körniges Pulver ab. Löslich in Salzsäure, weniger löslich in Wasser und Salpetersäure. Hält 7,16 Proc. HO und 31,18 CuO (Rechn. 6,99 HO und 30,85 CuO). Bacaloglo.

* Methyl-Oxaminsäure. $C^6NH^5O^6 = C^4Ad(C^2H^3)O^2, O^4$. (V. 14.)

Wurtz (1850). *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 443; *J. pr. Chem.* 52, 212.

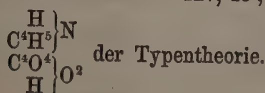

der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin bei ungefähr 160°. $C^2NH^5, 2\,C^4O^6 = C^6NH^5O^6 + 2\,HO$. Der Rückstand wird, in wenig heissem Wasser gelöst, mit dem Destillat vereinigt. Aus der heiss mit Kreide gesättigten Flüssigkeit krystallisirt ein Gemenge von methyl-oxaminsaurem Kalk und Methyloxamid. Man verflüchtigt letzteres durch gelindes Erhitzen und reinigt das Kalksalz durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Methyloxaminsaurer Kalk. — Kleine, deutliche Krystalle. Verlieren beim Trocknen bei 120—160° 17,2 Proc. HO. Das trockne Salz hält 29,26 Proc. C und 23 Proc. CaO (Rechn. für $C^6NH^4CaO^6$: 29,50 C und 22,95 CaO). Wurtz.

* Aethyl-Oxaminsäure. $C^8NH^7O^6 = C^4Ad(C^4H^5)O^2, O^4$. (V. 14.)

Wurtz (1850). *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 443; *J. pr. Chem.* 52, 234.
Heintz. *Ann. Pharm.* 127, 43; *Chem. Centr.* 1864, 57; *Bull. Soc. Chim.* 6, 31.


der Typentheorie.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Aethylamin auf 150°. $C^4NH^7, 2\,HO, C^4O^6 = C^8NH^7O^6 + 2\,HO$. Wurtz. — 2. Bei Einwirkung von Aethylamin auf Oxalvinester. $C^4NH^7 + 2\,C^4H^5O, C^4O^6 = C^8NH^7O^6 + 2\,C^4H^5O$. Heintz.

Darstellung. Das Gemenge von Aethylbasen, welches man durch Erhitzen von Salpeter-Vinester mit weingeistigem Ammoniak und Destillation der gebildeten salpetersauren Salze mit Natron erhält (vergl. Aethylamin), wird in überschüssigen Oxalvinester getröpfelt und damit einige Zeit in einem mit aufwärts gerichteten Kühlrohr verbundenen Kolben erhitzt, Dann wird das unverändert gebliebene Triäthylamin abdestillirt und der Rückstand in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Biäthyloxamid. Die davon ge-

trennte Flüssigkeit sättigt man heiss mit Kalk, filtrirt und kocht den gefällten oxalsauren Kalk mit Wasser aus. Die vereinigten heiss filtrirten Flüssigkeiten setzen beim Erkalten glänzende Prismen von äthyloxaminsaurem Kalk ab, während bei weiterem Verdunsten der Mutterlauge zuletzt kleine Warzen von biäthyl-oxaminsaurem Kalk anschiessen. Ersterer wird in kochender wässriger Lösung mit der nicht zureichenden Menge Oxalsäure zersetzt und das Filtrat bei möglichst niederer Temperatur verdunstet. Der krystallinische Rückstand wird entweder in einem mit Papier bedeckten Schälchen im Wasserbade erhitzt, um die Säure zu sublimiren, oder mit Vinäther behandelt, der das noch vorhandene Kalksalz ungelöst lässt und beim freiwilligen Verdunsten die Säure krystallisirt hinterlässt. Heintz.

Eigenschaften. Farblose, lange, dünne, biegsame Nadeln (die sublimirte Säure) oder (bei langsamer Krystallisation aus Wasser) seideglänzende, aus sechsseitigen Tafeln bestehende Blättchen. Schmelzen bei 120° farblos und sublimiren unverändert. Bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. Heintz.

			Heintz
8 C	48	41,03	41,11
7 H	7	5,98	6,71
N	14	11,96	11,63
6 O	48	41,03	—
$C^8NH^7O^6$	117	100,00	

Zersetzungen. Wässriges Ammoniak ist auch beim Kochen ohne Einwirkung. *Kali* entwickelt schon in der Kälte alkalische Dämpfe unter Bildung von Oxalsäure. Auch beim Kochen mit wässriger *Salzsäure* findet ähnliche Zersetzung, aber viel langsamer, Statt. Heintz.

Verbindungen. Leicht löslich in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther* Heintz.

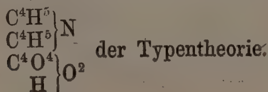
Aethyl-oxaminsaurer Kalk. — (Darstellung s. oben). Farblose, glänzende, sechsseitige Prismen. Löst sich in 31,5 Th. Wasser von 17°,5, kaum in Weingeist, nicht in Aether. Verliert bei 100—130° das Krystallwasser nur langsam und wird auch bei 160° noch nicht zersetzt.

	Wasserfrei		Heintz
8 C	48	35,29	35,11
6 H	6	4,42	4,56
N	14	10,29	10,09
6 O	48	35,29	—
Ca	20	14,71	14,84
$C^8NH^6CaO^6$	136	100,00	

	Krystallisirt		Heintz
$C^8NH^6CaO^6$	136	88,31	—
2 HO	18	11,69	11,37
$C^8NH^6CaO^6 + 2\,Aq$	154		

* Biäthyl-Oxaminsäure. $C^{12}NH^{11}O^6 = C^4(NH, C^4H^5)(C^4H^5)O^2, O^4$.

Heintz (1863). Literat. s. Aethyl-Oxaminsäure.



Bildung. Bei Einwirkung von Biäthylamin auf Oxalvinester. $C^8NH^{11} + 2\,C^4H^5O, C^4O^6 = C^{12}NH^{11}O^6 + 2\,C^4H^5O$.

Darstellung. Das Kalksalz (über dessen Darstellung vergl. Aethyl-Oxaminsäure) wird in wässriger Lösung mit der nicht ganz zureichenden Menge Oxalsäure zersetzt, das Filtrat im Wasserbade möglichst weit verdunstet und der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand mit Vinäther behandelt. Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten eine syrupdicke Flüssigkeit, die allmälig strahlig-krystallinisch erstarrt.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Wasser in grossen, durchsichtigen, zwei- und eingliedrigen Säulen. (Nähere krystallogr. Ang. s. *Ann. Pharm.* 127, 53.) Schmilzt etwas über 80°. Sublimirt in gelinder Wärme zu langen, dünnen Nadeln.

			Heintz
12 C	72	49,66	49,29
11 H	11	7,59	7,82
N	14	9,65	9,77
6 O	48	33,10	—
$C^{12}NH^{11}O^6$	145	100,00	

Zersetzungen. Kali entwickelt mit der Biäthyl-Oxaminsäure schon in der Kälte alkalische Dämpfe. — *Salzsäure* zerlegt sie beim Kochen etwas rascher, als die Aethyl-Oxaminsäure.

Verbindungen. Leicht löslich in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*.

Biäthyl-oxaminsaurer Kalk. — Darstellung s. Aethyl-Oxaminsäure. Wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Das Krystallwasser entweicht leicht bei 100—110°. Bei 160° tritt Bräunung ein. Heintz.

	Wasserfrei		Heintz
12 C	72	43,90	43,50
10 H	10	6,10	6,12
N	14	8,54	8,55
6 O	48	29,27	—
Ca	20	12,19	12,19
$C^{12}NH^{10}CaO^6$	164	100,00	

	Krystallisirt		Heintz, Mittel
$C^{12}NH^{10}CaO^6$	164	90,10	—
2 HO	18	9,90	10,41
$C^{12}NH^{10}CaO^6 + 2\,Aq$	182	100,00	

* Biäthyloxamin-Vinester. $C^{16}NH^{15}O^6 = C^4N(C^4H^5)^3O^2, O^4$.

A. W. Hofmann (1861). *Compt. rend.* 52, 902; *Chem. Centr.* 1861, 628.

$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^2 \\ C^4O^4\end{matrix}\right\}N \quad \left.C^4H^5\right\}O^2$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Durch Behandlung von Biäthylamin mit Oxalvinester. $C^8NH^{11} + 2\,C^4H^5O, C^4O^6 = C^{16}NH^{15}O^6 + C^4H^6O^2$.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 160°.

Zersetzungen. *Kali* zersetzt zu Biäthylamin unter Bildung von oxalsaurem Kali. — Beim Erhitzen mit weingeistigem *Ammoniak* entsteht ein Körper $C^{12}N^2H^5O^4$, isomer mit dem Biäthyl-Oxamid, aber viel löslicher in Wasser. HOFMANN.

Sauerstoffamidkern $C^4Ad^2O^2$.

Oxamid. $C^4N^2H^4O^4 = C^4Ad^2O^2, O^2$. (V. 14.)

$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$ der Typentheorie.

Bildung. 3. Aus einer mit Aldehyd versetzten wässrigen Lösung von Cyan scheiden sich beim Stehen an einem kühlen Orte allmälig weisse Krusten von Oxamid ab. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 113, 246). — 4. Eine gemischte wässrige Lösung von Blausäure und Wasserstoffhyperoxyd setzt nach etwa zehntägigem Stehen Oxamid ab. ATTFIELD (*N. J. Chem. Soc.* 1, 94). — 5. Auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes Blutlaugensalz, PLAYFAIR (*Phil. Trans.* 1849, 2, 477), sowie beim Erwärmen von Cyankalium mit Braunstein und wenig Schwefelsäure, ATTFIELD, entsteht Oxamid.

Eigenschaften. Krystallisirt zwei- und eingliedrig. SCHABUS (Nähere krystallogr. Ang. s. *Liebig-Kopp* 1854, 393). — Bei mehrtägigem Erhitzen mit Weingeist auf 210—220° verwandelt sich das Oxamid grossentheils in rectanguläre Säulen mit oktaëdrischer Zuschärfung, queerer Streifung und oktaëdrischem Blätterdurchgange. Aus seiner Lösung in mit etwas Chlorcalcium oder oxalsaurem Kali versetztem kochendem Wasser scheidet es sich bei allmäligem Erkalten in langen, verfilzten Nadeln ab. GEUTHER (*Ann. Pharm*, 109, 72).

Zersetzungen. Zu 1. Oxamid für sich allein *erhitzt* bleibt bei 180° unverändert. Wird aber Oxamid mit Glycerin dieser Temperatur ausgesetzt, so sublimirt kohlensaures Ammoniak. Beim Erhitzen mit 8 Th. wasserfreier Phosphorsäure entwickelt sich ein Gasgemenge von 82,7 Maass Cyan, 11,2 Maass Kohlensäure und 6,1 Maass Kohlenoxyd. Das beim Erhitzen von Oxamid mit der 10—12fachen Menge Chlorzink auf 260—270° entwickelte Gas hält 1,6 Maass Cyan, 75,5 Maass Kohlensäure und 22,9 Maass Kohlenoxyd. BERTAGNINI (*N. Cimento* 5, 55; *Ann. Pharm.* 104, 175).

Zu 6. Oxamid verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit wässrigem *Ammoniak* vollständig in oxaminsaures Ammoniak $C^4N^2H^4O^4 + 2HO = C^4NH^2(NH^4)O^6$. TOUSSAINT (*Ann. Pharm.* 120, 237).

Verbindungen. *Oxamid-Quecksilberoxyd.* — Oxamid wird mit Wasser unter allmäligem Zusatz von Quecksilberoxyd gekocht, bis dieses nicht mehr entfärbt wird. Darauf fügt man noch etwas Oxamid hinzu und kocht das nun wieder völlig weiss werdende pulvrige Product mit vielem Wasser aus, um den Ueberschuss des Oxamids zu entfernen. DESSAIGNES (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 143).

Bei 100° getrocknet			Dessaignes
$C^4N^2H^4O^4$	88	44,90	45,41
HgO	108	55,10	54,32
$C^4N^2H^4O^4 + HgO$	196	100,00	99,73

* Bimethyl-Oxamid. $C^8N^2H^8O^4 = C^4N^2H^2(2\,C^2H^3)O^2, O^2$. (V. 16.)

Wurtz (1850). *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 443; *J. pr. Chem.* 52, 211.

$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^2\\ C^4O^4\\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. 1. Durch trockne Destillation von oxalsaurem Methylamin. $2\,C^2HN^5, 2\,HO, C^4O^6 = C^8N^2H^8O^4 + 4\,HO$. — 2. Durch Behandlung von wässrigem Methylamin mit Oxalvinester. $2\,C^2NH^5 + 2\,C^4H^5O, C^4O^6 = C^8N^2H^8O^4 + 2\,C^4H^6O^2$.

Eigenschaften. Lange, weisse, feine Nadeln. Sublimiren beim Erwärmen unzersetzt.

			Wurtz
8 C	48	41,37	41,25
2 N	28	24,13	—
8 H	8	6,89	6,99
4 O	32	27,61	—
$C^8N^2H^8O^4$	116	100,00	

Zersetzungen. Kali zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von oxalsaurem Kali. *Wasserfreie Phosphorsäure* verkohlt das Bimethyl-Oxamid.

Verbindungen. Löst sich leicht in kochendem, schwerer in kaltem *Wasser* und *Weingeist.* Wurtz.

* Biäthyl-Oxamid. $C^{12}N^2H^{12}O^4 = C^4N^2H^2(2\,C^4H^5)O^2, O^2$. (V. 16.)

Wurtz (1850). *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 443; *J. pr. Chem.* 52, 234.

Bildung und Darstellung. Durch Behandlung von Aethylamin mit Oxalvinester. $2\,C^4NH^7 + 2\,C^4H^5O, C^4O^6 = C^{12}N^2H^{12}O^4 + 2\,C^4H^6O^2$.

Eigenschaften. Schöne Nadeln. Sublimirbar.

			Wurtz
12 C	72	50,00	49,83
2 N	28	19,44	—
12 H	12	8,33	8,55
4 O	32	22,23	—
$C^{12}N^2H^{12}O^4$	144	100,00	

Kali zersetzt zu Aethylamin und oxalsaurem Kali — Löst sich gut in *Wasser* und *Weingeist.* Wurtz.

* Allophan-Glycolester. $C^8N^2H^8O^8 = C^4H^4O^2, C^4Ad^2O^6$. (V. 20.)

A. Baeyer (1859). *Ann. Pharm.* 114, 159; *Instit.* 1859, 156.

Bildung und Darstellung. Man leitet zu erkältetem Glycol Cyansäuredämpfe und krystallisirt die entstandene weisse feste Masse aus kochendem Weingeist. $C^4H^6O^4 + 2\,C^2NHO^2 = C^8N^2H^8O^8$.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Blätter, bei 160° zu einer farblosen, krystallinisch wieder erstarrenden Flüssigkeit schmelzend. Geruch- und geschmacklos.

			BAEYER, Mittel
8 C	48	32,5	32,9
2 N	28	19,2	—
8 H	8	5,4	5,6
8 O	64	42,9	—
$C^8N^2H^8O^8$	148	100,0	

Zersetzungen. Bei stärkerem *Erhitzen* wird kohlensaures Ammoniak entwickelt und eine dicke Flüssigkeit verflüchtigt, während etwas Cyanursäure zurückbleibt. — *Concentrirte Säuren* zersetzen unter Entwicklung von Kohlensäure. — *Kali* und *Baryt* zersetzen schon in der Kälte unter Bildung von kohlensaurem Salz.

Verbindungen. Löst sich reichlich in *Wasser* und kochendem *Weingeist.* BAEYER.

Schwefelamidkern C^4AdSH^2.

* Sulfacetamid. $C^4NH^4SO^2 = C^4AdSH^2, O^2$. (V. 20.)

E. SCHULZE (1864). *Jenaische Zeitzchr.* 1, 238.

Monosulfoacetamid = $C^8N^2H^8S^2O^4$, SCHULZE.

Bildung und Darstellung. Man leitet Hydrothiongas in eine weingeistige, mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von einfach-gechlortem Acetamid. Das ausgeschiedene Gemenge von Salmiak und Sulfacetamid wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, worin letzteres schwer löslich, getrennt.

Eigenschaften. Kleine, glänzende, meistens porcellanartig weisse Quadratoktaëder (Näh. krystall. Ang. von SCHMID s. *Jen. Zeitschr.* 1, 477) oder büschlig vereinigte Prismen. Schmelzen beim Erhitzen und erstarren krystallinisch wieder.

			SCHULZE, Mittel
4 C	24	32,43	32,53
N	14	18,91	19,54
4 H	4	5,40	5,73
2 O	16	21,63	—
S	16	21,63	22,06
$C^4NH^4SO^2$	74	100,00	

Zersetzungen. In stärkerer *Hitze* wird das Sulfacetamid unter Entwicklung des Geruchs nach Zweifach-Hydrothion-Ammoniak zersetzt. — *Kali* und *Baryt* zersetzen erst bei längerem Kochen unter Bildung von Sulfacetsäure.

Verbindungen. Löst sich schwer in *Wasser*, sehr schwer in *Weingeist.* SCHULZE.

Jodamidkern C^4AdJ^2H.

* Bijodacetamid. C^4AdJ^2H, O^2. (V. 20.)

Perkin und Duppa (1860). *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 1; *Compt. rend.* 50, 1155; *Ann. Pharm.* 117, 356.

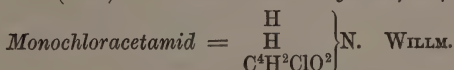
Bijodessig-Vinester verwandelt sich beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak in eine blassgelbe, in Wasser schwer lösliche Krystallmasse.

			Perkin u. Duppa, Mittel
4 C	24	7,72	8,11
N	14	4,52	4,68
3 H	3	0,96	1,14
2 O	16	5,15	—
2 J	254	81,65	—
$C^4NJ^2H^3O^2$	311	100,00	

Chloramidkern C^4AdClH^2.

* Chloracetamid oder einfach-gechlortes Acetamid. $C^4NH^4ClO^2 = C^4AdClH^2, O^2$. (V. 20.)

E. Willm (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 97; *Ann. Pharm.* 102, 109.



Monochloracetamid = $\left.\begin{matrix}H\\H\\C^4H^2ClO^2\end{matrix}\right\}N$. Willm.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandeln von Chloressig-Vinester mit Ammoniak. $C^4H^5O, C^4H^2ClO^3 + NH^3 = C^4H^6O^2 + C^4NH^4ClO^2$. — 2. Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf einfach-gechlortes Chloracetyl. $C^4H^2Cl^2O^2 + 2\,NH^3 = NH^4Cl + C^4NH^4ClO^2$. Vom Salmiak wird das Chloracetamid durch wasserfreien Weingeist getrennt, aus dem es beim Verdunsten krystallisirt.

Eigenschaften. Kleine Warzen (aus Wasser) oder breite, glänzende Blätter (aus Weingeist).

			Willm
4 C	24	25,67	25,75
N	14	14,97	—
4 H	4	4,30	4,70
2 O	16	17,11	—
Cl	35,5	37,95	38,29
$C^4NH^4ClO^2$	93,5	100,00	

Zersetzungen. Kali zersetzt zu Chlorkalium, Ammoniak und essigsaurem Kali.

Verbindungen. Löst sich bei 24° in 10 Th. *Wasser* und 10½ Th. *Weingeist*, sehr wenig in *Vinäther*. Willm.

Chloramidkern C^4AdCl^2H.

* Bichloracetamid. $C^4NH^3Cl^2O^2 = C^4AdCl^2H, O^2$. (V. 20.)

A. Geuther (1854). *Jenaische Zeitschr.* 1, 170.

Bildung und Darstellung. Man vermischt Bichloressig-Vinester mit weingeistigem oder wässrigem Ammoniak und verdunstet die Lösung zum Krystallisiren.

Eigenschaften. Grosse, rhombische Säulen. Schmelzen bei 94°,5 und sublimiren bei 100° unverändert.

			GEUTHER
4 C	24	18,8	19,9
N	14	10,9	—
3 H	3	2,3	2,7
2 Cl	71	55,5	54,4
2 O	16	12,5	—
$C^4AdCl^2HO^2$	128	100,0	

Zersetzungen. Beim Kochen mit Kali wird Ammoniak entwickelt.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* und *Weingeist.* GEUTHER.

Gepaarte Verbindungen der Amidkerne.

Kohlenvinamester oder Uräthan. $C^6NH^7O^4 = C^4AdH^5, 2\,CO^2$. (V. 23.)

Bildung. 5. Auch bei monatelangem Stehen einer Lösung von Chlorcyan in wasserfreiem Vinäther entsteht Uräthan. CLOËZ (*Instit.* 1857, 207).

* Aethyluräthan. $C^{10}NH^{11}O^4 = C^4Ad(C^4H^5)H^4, 2\,CO^2$. (V. 25.)

A. WURTZ (1853). *Compt. rend.* 37, 180; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 48; *Ann. Pharm.* 88, 314; *J. pr. Chem.* 60, 140; *Chem. Centr.* 1853, 633; *Chem. Gaz.* 1853, 407.

Bildung. Beim Einwirken von Cyanvinester auf wasserfreien Weingeist. $C^4H^5O, C^2NO + C^4H^6O^2 = C^{10}NH^{11}O^4$.

Darstellung. Man erhitzt etwa gleiche Maasse Cyanvinester und absoluten Weingeist einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, versetzt das Product mit Wasser, destillirt die sich obenauf ausscheidende Oelschicht und sammelt das bei 170—180° Uebergehende.

Eigenschaften. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von 0,9862 spec. Gew. bei 21°. Dampfdichte 4,071. Kocht bei 174—175°. Riecht eigenthümlich, an Kohlenvinester erinnernd.

			WURTZ, Mittel		Maass	Dichte
10 C	60	51,28	51,34	C-Dampf	10	4,1600
N	14	11,96	11,61	N-Gas	1	0,9706
11 H	11	9,40	9,70	H-Gas	11	0,7623
4 O	32	27,36	—	O-Gas	2	2,2186
$C^{10}NH^{11}O^4$	117	100,00		Aethyluräthan-	2	8,1115
				Dampf	1	4,0557

Zersetzungen. Beim Erwärmen mit *Vitriolöl* entstehen unter Entwicklung von Kohlensäure Aethylamin und Weinschwefelsäure. $C^{10}NH^{11}O^4 + 2(SO^3,HO) = C^4NH^7 + C^4H^6O^2, 2\,SO^3 + 2\,CO^2$. — Kochende *Kalilösung* zersetzt zu Aethylamin, Weingeist und Kohlensäure. $C^{10}NH^{11}O^4 + 2(KO, HO) = C^4NH^7 + C^4H^6O^2 + 2(KO, CO^2)$. WURTZ.

Taurin. $C^4NH^7S^2O^6 = C^4AdH^5, 2SO^3$. (V. 25.)

Vorkommen. In den Lungen und Nieren des Ochsen, CLOËTTA (*Ann. Pharm.* 99, 289), im Blut des Hai's, sowie in der Leber, der Milz und den Nieren des Rochen, STÄDELER und FRERICHS (*J. pr. Chem.* 73, 48).

Bildung. 1. Beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 210—220°. $C^4H^5(NH^4)S^2O^8 = C^4NH^7S^2O^6 + 2HO$. Die wässrige Lösung des festen Rückstandes scheidet auf Zusatz von etwas Weingeist einige abzufiltrirende gefärbte Flocken und mit mehr Weingeist versetzt farblose Krystalle des Taurins ab. STRECKER (*Ann. Pharm.* 91, 97). — 2. Beim Erhitzen von chloräthylschwefelsaurem Silberoxyd mit wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100°. $C^4ClH^4Ag, S^2O^6 + NH^3 = C^4NH^7S^2O^6 + AgCl$. KOLBE (*Ann. Pharm.* 122, 33).

Zersetzungen. 6. Bei Einwirkung von *salpetrigsaurem Kali* auf in verdünnter Salpetersäure gelöstes Taurin entsteht isäthionsaures Kali. GIBBS (*N. Sill. Am. J.* 25, 30). — 7. Eine wässrige Lösung von Taurin entwickelt auf Zusatz von zweifach-kohlensaurem Natron und als Ferment wirkendem *Gallenblasenschleim* an einem mässig warmen Orte kohlensaures Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von schwefliger Säure. BUCHNER (*Ann. Pharm.* 78, 203).

* Xanthogenamid. $C^6NH^7S^2O^2 = C^4AdH^3, C^2H^2S^2O^2$. (V. 28.)

H. DEBUS (1849). *Ann. Pharm.* 72, 1; *Chem. Centr.* 1850, 117 und 135; *Chem. Gaz.* 1850, 143. — *Ann. Pharm.* 82, 253; *Chem. Centr.* 1853, 81; *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 237.

Aethylsulfocarbonat. Geschwefeltes Urethan. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ der Typentheorie.

Bildung. 2. Bei Einwirkung von Ammoniak auf Aethyl-Bioxysulfocarbonat. Dabei entsteht gleichzeitig xanthonsaures Ammoniak. $2(C^4H^5O^2, C^2S^4) + 2NH^3 = C^6NH^7S^2O^2 + C^4H^5(NH^4)O^2, C^2S^4 + 2S$. DEBUS. — 2. Bei Einwirkung von Ammoniak auf weingeistigen Schwefelkohlenstoff-Vinester, DEBUS, oder Schwefelkohlenstoff-Formevinester, CHANCEL (*Compt. rend.* 32, 587). $2(C^4H^5O, CS^2) + 2NH^3 = C^6NH^7S^2O^2 + NH^3, HS + C^4H^5S$.

Darstellung. Man versetzt weingeistiges Kali nach und nach mit Schwefelkohlenstoff, bis die Flüssigkeit fast neutral geworden ist, verdünnt dann mit der doppelten Menge Wasser, fügt eine Spur Jodkalium hinzu und leitet Chlorgas ein, bis Bräunung von frei werdendem Jod eintritt. Das ausgeschiedene ölförmige Aethyl-Bioxylsulfocarbonat löst man in einer Mischung von 1 Th. Vinäther und 2 Th. Weingeist, leitet trocknes Ammoniakgas ein, bis kein Schwefel mehr ausgeschieden wird, verdunstet das Filtrat zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Vinäther, der nur das Xanthogenamid löst. DEBUS.

Eigenschaften. Farblose, abgestumpfte, vierseitige zwei- und eingliedrige Pyramiden. DEBUS. Schmelzen bei 36°. CHANCEL. DEBUS.

			Debus, Mittel
6 C	36	34,28	34,36
N	14	13,36	12,90
7 H	7	6,66	6,70
2 O	16	15,23	—
2 S	32	30,47	32,01
$C^6NH^7S^2O^2$	105	100,00	

Zersetzungen. Wird das Xanthogenamid über seinen Schmelzpunkt hinaus *erhitzt*, so gibt es bei 110° wenig Gas aus und kocht bei 175° unter Zersetzung zu Mercaptan und Cyansäure, die gemengt abdestilliren. Der grauweisse Rückstand ist Cyanursäure. $C^6NH^7S^2O^2 = C^4H^6S^2 + C^2NHO^2$. — *Vitriolöl* löst das Xanthogenamid in der Kälte, und Wasser fällt es aus der Lösung unverändert. Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung wird schweflige Säure entwickelt. — Behandelt man in Wasser vertheiltes Xanthogenamid mit *salpetriger Säure*, so scheidet sich unter Entwicklung von Stickoxydul ein gelbes Oel ab, eine Auflösung von Oxysulfocyan-Vinester in flüssigem Schwefel. $C^6NH^7S^2O^2 + NO^3 = C^6NH^5SO^2 + NO + 2HO + S$. — *Ammoniak* zerlegt bei 150° unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelblausäure und übelriechenden, mercaptanähnlichen Verbindungen. — Wässriges *Kali-* oder *Baryt*wasser zersetzen in der Siedhitze zu Weingeist und Schwefelcyanmetall. $C^6NH^7S^2O^2 + KO = C^4H^6O^2 + C^2NKS^2 + HO$. — Versetzt man weingeistiges Xanthogenamid mit *Einfach-Chlorkupfer*, so wird die Flüssigkeit erst blutroth, dann farblos. Es scheidet sich Schwefel ab, und beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats krystallisirt zuerst Einfach-Xanthogenamid-Halbchlorkupfer, später Oxysulfocyan-Vinester. $3C^6NH^7S^2O^2 + 4CuCl = 2(C^6NH^7S^2O^2, Cu^2Cl) + C^6NH^5SO^2 + S + 2HCl$.

Verbindungen. Löst sich ziemlich schwer in *Wasser*, aber fast in allen Verhältnissen in *Weingeist* und *Vinäther*.

Xanthogenamid-Jodkupfer. — a. *Zweifach.* $2C^6NH^7S^2O^2 + Cu^2J$. — Versetzt man Dreifach-Xanthogenamid-Halbchlorkupfer (s. unten) in heisser weingeistiger Lösung mit warmer Jodkalium-Lösung und filtrirt von dem geringen Niederschlage ab, so setzt das Filtrat nach einigen Stunden concentrisch gruppirte weisse Nadeln ab. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt krystallinisch wieder. In stärkerer Hitze wird unter Schwärzung Mercaptan entwickelt. Löst sich nicht in Wasser, reichlich in kaltem Weingeist. Hält 32,11 Proc. J (Rechn. 31,73 J).

b. *Dreifach.* $3C^6NH^7S^2O^2 + Cu^2J$. — Krystallisirt aus der Mutterlauge der vorhergehenden Verbindung bei weiterem Verdunsten. Grosse Blätter.

Xanthogenamid-Halbchlorkupfer. — a. *Einfach.* — Bildet sich bei Einwirkung von Einfach-Chlorkupfer auf Xanthogenamid (s. oben) und wird erhalten, indem man wässriges Xanthogenamid mit überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd und Salzsäure versetzt und den entstehenden weissen, krystallinischen Niederschlag aus heissem Weingeiss krystallisirt. Kleine, glänzende, weisse Rhomboëder. Zer-

setzen sich beim Aufbewahren. Schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Bildung von Schwefelkupfer und Mercaptan. Vitriolöl verwandelt unter Gasentwicklung in ein blaues, in Wasser lösliches Pulver. Kali färbt röthlichbraun und nach einigen Stunden unter schwacher Ammoniak-Entwicklung schwarz. Wasser und kalter Weingeist lösen fast gar nicht, warmer Weingeist dagegen reichlich und mit brauner Farbe. Beim Kochen der weingeistigen Lösung wird Schwefelkupfer abgeschieden. Verdünnte Salzsäure löst sehr reichlich.

			Debus, Mittel
6 C	36	17,66	18,25
N	14	6,86	—
7 H	7	3,43	3,57
2 O	16	7,84	—
2 S	32	15,68	16,16
Cl	35,5	17,44	17,68
2 Cu	63,4	31,09	30,73
$C^6NH^7S^2O^2, Cu^2Cl$	203,9	100,00	

b. *Zweifach.* — Eine weingeistige Lösung von 1 At. der Verbindung „a" wird nach Zusatz von etwas mehr als 1 At. Xanthogenamid der freiwilligen Verdunstung überlassen. Weisse, glänzende, zwei- und eingliedrige Tafeln, oder sechsseitige Säulen. Schmilzt beim Erwärmen zu einer gelben, krystallinisch wieder erstarrenden Flüssigkeit. Löst sich nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist.

			Debus
12 C	72	23,30	23,31
2 N	28	9,06	—
14 H	14	4,53	4,53
4 O	32	10,36	—
4 S	64	20,74	—
Cl	35,5	11,49	—
2 Cu	63,4	20,52	—
$2 C^6NH^7S^2O^2, Cu^2Cl$	308,9	100,00	

c. *Dreifach.* — Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten einer mit der erforderlichen Menge Xanthogenamid versetzten weingeistigen Lösung von „a" oder „b" in grossen, zusammengewachsenen, zwei- und eingliedrigen Pyramiden. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem und warmem Weingeist.

			Debus
18 C	108	26,09	26,04
3 N	42	10,10	—
21 H	21	5,05	5,11
6 O	48	11,59	—
6 S	96	23,18	—
Cl	35,5	8,57	8,48
2 Cu	63,4	15,42	15,81
$3 C^6NH^7S^2O^2, Cu^2Cl$	413,9	100,00	

d. *Vierfach.* — Eine gemischte weingeistige Lösung von 1 At. der Verbindung „a" und 3—4 At. Xanthogenamid wird der frei-

willigen Verdunstung überlassen. Grosse, wasserklare, rhombische Krystalle. Lösen sich etwas in Wasser, leicht in Weingeist.

			Debus
24 C	144	27,75	27,74
4 N	56	10,78	—
28 H	28	5,39	5,44
8 O	64	12,34	—
8 S	128	24,68	—
Cl	35,5	6,84	—
2 Cu	63,4	12,22	13,62
$4\,C^6NH^7S^2O^2, Cu^2Cl$	518,9	100,00	

Xanthogenamid - Halbschwefelcyankupfer. — a. *Zehntel.* — Schwefelcyankalium erzeugt in weingeistigem Zweifach - Xanthogenamid-Halbchlorkupfer einen weissen krystallinischen Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen über 200°, ohne vorher zu schmelzen.

			Debus
26 C	156	11,82	11,63
11 N	154	11,67	—
7 H	7	0,53	0,76
2 O	16	1,22	—
22 S	352	26,69	—
20 Cu	634	48,07	48,26
$C^6NH^7S^2O^2, 10\,C^2NCu^2S^2$	1319	100,00	

b. *Zweidrittel.* — Aus Dreifach-Xanthogenamid-Halbchlorkupfer in concentrirter warmer, weingeistiger Lösung fällt Schwefelcyankalium kleine weisse Tafeln. Unlöslich in Wasser und Weingeist.

			Debus
18 C	108	18,80	18,91
5 N	70	12,19	—
14 H	14	2,43	2,41
4 O	32	5,58	—
10 S	160	27,88	—
6 Cu	190,2	33,12	34,24
$2\,C^6NH^7S^2O^2, 3\,C^2NCu^2S^2$	574,2	100,00	

c. *Einfach.* — Entsteht, wenn die Verbindung „b“ einige Tage mit ihrer Mutterlauge in Berührung bleibt. Die Krystalle vergrössern sich und werden etwas gelblich.

			Debus
8 C	48	21,20	22,22
2 N	28	12,37	—
7 H	7	3,09	3,45
2 O	16	7,07	—
4 S	64	28,27	—
2 Cu	63,4	28,00	27,02
$C^6NH^7S^2O^2, C^2NCu^2S^2$	226,4	100,00	

Xanthogenamid-Chlorplatin. — Weingeistiges Xanthogenamid setzt auf Zusatz von Zweifach-Chlorplatin zuerst einen gelben krystallinischen Niederschlag, später gelbe Blättchen ab. Unlöslich in Wasser, Weingeist und Vinäther, löslich in Königswasser.

			Debus, Mittel
12 C	72	14,01	13,68
2 N	28	5,45	—
14 H	14	2,72	2,71
4 O	32	6,24	—
4 S	64	12,46	13,35
3 Cl	106,2	20,69	21,19
2 Pt	197,4	38,43	38,04
$2C^6NH^7S^2O^2,Pt^2Cl^3$	513,6	100,00	

* Biacetamid. $C^8H^7NO^4 = C^4AdH^3O^2, C^4H^2O^2$. (V. 31.)

A. Strecker (1857). *Ann. Pharm.* 103, 321; *J. pr. Chem.* 72, 328; *Chem. Centr.* 1857, 931; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 506; *Chem. Gaz.* 1858, 84.

$N\begin{cases}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\\H\end{cases}$ der Typentheorie.

Erhitzt man salzsaures Acetamid im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 200° und destillirt darauf aus dem Oelbade, oder leitet man über erhitztes Acetamid einen Strom trockner Salzsäure, so geht zuerst eine farblose Flüssigkeit, ein Gemenge von Chloracetyl und Acetonitril über, dann folgt eine krystallinische Masse. Aus dieser zieht Vinäther ein Gemenge von Acetamid und Biacetamid aus, von denen sich beim Einleiten von Salzsäuregas ersteres als salzsaures Acetamid abscheidet, worauf letzteres beim Verdunsten krystallisirt. — Lange Nadeln. Scheidet mit Zweifach-Chlorplatin erst bei längerem Kochen Platinsalmiak ab. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und Ammoniak. Löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Weingeist und Vinäther. Strecker.

			Strecker
8 C	48	47,5	47,7
7 H	7	6,9	6,9
N	14	13,9	—
4 O	32	31,7	—
$C^8H^7NO^4$	101	100,0	

Anhang zu den Amidkernen.

* Methyläthylharnstoff. $C^8N^2H^{10}O^2 = C^2Ad(N(C^2H^3)(C^4H^5))O^2$. (V. 31.)

A. Wurtz (1861). Liter. s. Aethylharnstoff.

Wird durch Einwirkung von Methylamin auf Cyanvinester erhalten. Schmilzt bei 52—53°. Siedet bei 266—268°. Die Analyse ergab keine entscheidende Resultate. Wurtz.

* Aethylharnstoff. $C^6N^2H^8O^2 = C^2Ad(NH,C^4H^5)O^2$. (V. 31.)

A. Wurtz (1851). *Compt. rend.* 32, 414; *Ann. Pharm.* 80, 346; *J. pr. Chem.* 53, 44; *Chem. Centr.* 1851, 487. — *Chim. pure* 4, 199; *Chem. Centr.* 1862, 842.

Bildung und Darstellung. 1. Aethylamin und Cyansäure vereinigen sich zu Aethylharnstoff. $HO,C^2NO + C^4NH^7 = C^6N^2H^8O^2$. — 2. Trocknes Ammoniak und Cyanvinester geben beim Einwirken auf einander Aethylharnstoff. $C^4H^5O,C^2NO + NH^3 = C^6N^2H^8O^2$.

Eigenschaften. Zwei- und eingliedrige, etwas gestreifte Prismen. Schmelzen bei 92°.

			Wurtz, Mittel
6 C	36	40,93	40,55
2 N	28	31,82	31,11
8 H	8	9,09	9,05
2 O	16	18,16	—
$C^6N^2H^8O^2$	88	100,00	

Zersetzungen. Bei der *trocknen Destillation* werden Ammoniak und etwas Biäthylamin entwickelt, während der Rückstand vorzugsweise aus Biäthylcyanursäure besteht. — *Kali* zersetzt zu Aethylamin, Ammoniak und Kohlensäure. — Beim Behandeln mit *Chlor* entsteht eine schwere, chlorhaltige, bisweilen krystallinisch erstarrende Flüssigkeit.

Verbindungen. Leicht löslich in *Wasser* und *Weingeist.*

Salpetersaurer Aethylharnstoff. $C^6N^2H^8O^2, HO, NO^5$. — Krystallisirt beim Verdunsten einer mit Salpetersäure versetzten concentrirten Aethylharnstoff-Lösung. Hält 24,3 Proc. C und 6,3 H (Rechn. 23,8 C und 5,9 H).

Oxalsaurer Aethylharnstoff. 2 $C^6N^2H^8O^2$, $C^4H^2O^8$. — Hält 36,7 Proc. C und 7,8 H (Rechn. 36,0 Proc. C und 7,8 H). Wurtz.

* Biäthylharnstoff. $C^{10}N^2H^{12}O^2 = C^2Ad(N(C^4H^5)^2)O^2$. (V. 31.)

A. Wurtz (1851). Literat. s. Aethylharnstoff.

Habich und Limpricht. *Ann. Pharm.* 109, 105; *J. pr. Chem.* 74, 74; *Chem. Centr.* 1858, 461.

Bildung und Darstellung. 1. Cyanvinester und Aethylamin vereinigen sich zu Biäthylharnstoff. $C^4H^5O, C^2NO + C^4NH^7 = C^{10}N^2H^{12}O^2$. Wurtz. — 2. Wasser zersetzt Cyanvinester zu Kohlensäure und Biäthylharnstoff. $2(C^4H^5O, C^2NO) + 2HO = C^{10}N^2H^{12}O^2 + 2CO^2$. Wurtz. — 3. Erwärmt man Cyanur-Vinester mit überschüssigem Aetzbaryt, entfernt den Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure und verdunstet das Filtrat im Wasserbade, so scheidet sich ein farbloses Oel, $C^{16}N^3H^{17}O^4$, ab, welches bei der Destillation in Cyanvinester und Biäthylharnstoff zerfällt. $C^{16}N^3H^{17}O^4 = C^4H^5O, C^2NO + C^{10}N^2H^{12}O^2$. Habich und Limpricht.

Eigenschaften. Farblose, glatte Prismen oder (aus Weingeist krystallisirt) seideglänzende, biegsame Nadeln. Wurtz. Schmilzt nach „1" bereitet bei 112°,5, Wurtz, nach „2" bei 109—112°,5, Wurtz, nach „3" bei 106°, Habich und Limpricht. Siedet nach „1" dargestellt bei 203°, Wurtz, nach „2" bei 263°, Wurtz, nach „3" etwa bei 250°, Habich und Limpricht.

			Wurtz Mittel	Hrbich u. Limpricht Mittel
10 C	60	51,72	51,40	51,3
2 N	28	24,10	23,60	—
12 H	12	10,34	10,45	10,5
2 O	16	13,84	—	—
$C^{10}N^2H^{12}O^2$	116	100,00		

Zersetzungen. Wird in die wässrige Lösung *Chlor* geleitet, so scheidet sich ein dickes, in Wasser zum Theil lösliches Oel von brennendem Geschmack aus. Wurtz. Beim Einleiten von *salpetriger*

Säure in die salpetersaure Lösung bildet sich unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure-Aethylamin. WURTZ. *Kali* zersetzt zu Aethylamin und Kohlensäure. $C^{10}N^2H^{12}O^2 + 2HO = 2C^4NH^7 + 2CO^2$. HABICH und LIMPRICHT. WURTZ.

Verbindungen. Leicht löslich in *Wasser, Weingeist* und *Vinäther.* HABICH und LIMPRICHT.

Salzsaurer Biäthylharnstoff. — Biäthylharnstoff verschluckt trocknes Salzsäuregas unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die beim Destilliren in salzsaures Aethylamin und salzsauren Cyanvinester zerfällt. HABICH und LIMPRICHT.

Salpetersaurer Biäthylharnstoff. $C^{10}N^2H^{12}O^2, HO, NO^5$. — Beim Verdunsten einer mit Salpetersäure versetzten Lösung des Biäthylharnstoffs krystallisiren zwei- und zweigliedrige, flache, äusserst zerfliessliche Prismen. Halten 34,5 Proc. C und 7,5 H (Rechn. 33,5 C und 7,2 H). WURTZ.

* Triäthylharnstoff. $C^{14}N^2H^{16}O^2 = C^2(N^2(C^4H^5)^3H)O^2$. (V. 31.)

A. W. HOFMANN (1862). *Lond. R. Soc. Proc.* 12, 383; *Compt. rend.* 55, 805; *Chim. pure* 5, 95; *Chem. Centr.* 1863, 157.

A. WURTZ (1862). *Chim. pure* 4, 199; *Chem. Centr.* 1862, 842.

Bildung und Darstellung. Man versetzt reines Biäthylamin tropfenweise mit Cyanvinester. $(C^4H^5)^2HN + C^4H^5O, C^2NO = C^{14}N^2H^{16}O^2$. HOFMANN. WURTZ.

Eigenschaften. Weiche Krystallmasse. Schmilzt bei 63° und siedet bei 223°. HOFMANN. Siedet bei 235°. WURTZ.

			WURTZ, Mittel
14 C	84	58,33	57,96
2 N	28	19,44	—
16 H	16	11,11	11,13
2 N	16	11,12	—
$C^{14}N^2H^{16}O^2$	144	100,00	

Zersetzungen. Kali zersetzt zu Aethylamin, Biäthylamin und Kohlensäure. HOFMANN. WURTZ.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther.* HOFMANN.

* Acetylharnstoff. $C^6N^2H^6O^4 = C^2Ad^2O^2, C^4H^2O^2 = C^2Ad(NH(C^4H^3O^2))O^2$. (V. 31.)

ZININ (1854). *Petersb. Akad. Bull.* 12, 281; *Ann. Pharm.* 92, 403; *J. pr. Chem.* 62, 355; *Chem. Centr.* 1854, 426; *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 57; *Chem. Gaz.* 1854, 289.

Acetureïd.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Harnstoff. $C^4ClH^3, O^2 + C^2N^2H^4O^2 = C^6N^2H^6O^4 + HCl$. Man vermischt 1 At. Harnstoff und 1 At. Chloracetyl (bei Anwendung von weniger Harnstoff geht viel Chloracetyl verloren) im völlig trocknen Zustande, rührt, bis unter beträcht-

licher Selbsterhitzung eine weisse, zähe Masse entstanden ist, erhitzt noch einige Minuten auf 120° und krystallisirt dann aus heissem Weingeist.

Eigenschaften. Lange, weisse, seideglänzende, vierseitige Nadeln oder (aus Wasser krystallisirt) feder- und sternförmig gruppirte Prismen.

			Zinin
6 C	36	35,29	35,56
2 N	28	27,45	27,05
6 H	6	5,88	5,92
4 O	32	31,38	—
$C^6N^2H^6O^4$	102	100,00	

Zersetzungen. *Erhitzt* man den Acetylharnstoff vorsichtig im Röhrchen auf 200°, so schmilzt er, während zugleich ein wolliger Anflug entsteht. Die klare Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch und krystallisirt nur aus Weingeist in dicken, rhombischen, zugespitzten Prismen. — *Kalilösung* entwickelt beim Kochen Ammoniak unter Bildung von kohlensaurem und essigsaurem Kali.

Verbindungen. Löst sich in 100 Th. kaltem, in 10 Th. kochendem *Weingeist*, reichlicher noch in kochendem *Wasser*, aber fast gar nicht in *Vinäther*. Zinin.

Stickstoffkern C^4NH^3.

Acetonitril. C^4NH^3. (V. 31.)

Bildung und Darstellung. 3. Man mischt Acetamid mit dem gleichen Volum wasserfreier Phosphorsäure, wäscht das unter starker Selbsterhitzung übergehende, mit Blausäure und Essigsäure verunreinigte Acetonitril mit wässrigem Kali und rectificirt es über wasserfreie Phosphorsäure. Buckton und Hofmann (*Ann. Pharm.* 100, 130).

Eigenschaften. Spec. Gew. 0,8191 bei 16° oder 0,8347 bei 0°. Kopp (*Ann. Pharm.* 98, 367). Siedet bei 70°,9—72°, Kopp, bei 77—78°, Buckton und Hofmann. Reines Acetonitril (das nach „2“ (V, 31) bereitete ist meistens mit Holzgeist verunreinigt) siedet bei 87,6°. Engler (*Ann. Pharm.* 133, 150). Riecht ätherisch, etwas stechend aromatisch. Buckton und Hofmann.

Zersetzungen. Das Acetonitril brennt angezündet mit leuchtender, röthlich gesäumter Flamme. Buckton und Hoemann. — Vermischt man es mit dem gleichen Volum *rauchender Schwefelsäure* und erwärmt, so destillirt unter Kohlensäure-Entwicklung Essigsäure über, und der Rückstand enthält Bisulfometholsäure. Buckton und Hofmann.

Verbindungen. Das Acetonitril verbindet sich beim Erwärmen mit *Brom* zu Zweifach-Brom-Acetonitril. Engler (*Ann. Pharm.* 129, 124).

Mit *Dreifach-Chlorphosphor.* — Man destillirt mit dem gleichen Volum Sand verriebenes Acetamid mit Fünffach-Chlorphosphor, rectificirt das Destillat und sammelt das bei 72° Siedende. — Farblose dünne Flüssigkeit. Dampfdichte 3,56 (bei 95° bestimmt), 2,4 (bei 148°

bestimmt). Riecht stechend, Augen und Respirationsorgane heftig reizend. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an und setzt rasch weisse Flocken ab. Sinkt in Wasser unter und zersetzt sich damit in wenigen Sekunden zu Acetonitril, Salzsäure und phosphoriger Säure. HENKE (*Ann. Pharm.* 106, 272).

			HENKE
4 C	24	13,2	13,3
N	14	7,7	7,4
P	32	17,6	17,5
3 H	3	1,7	1,7
3 Cl	108	59,8	60,0
C^4NH^3, PCl^3	181	100,0	

	Maass	Dichte
C-Dampf	4	1,6640
N-Gas	1	0,9706
P-Dampf	½	2,1769
H-Gas	3	0,2079
Cl-Gas	3	7,3629
Acetonitril-Dampf	4	12,3823
	1	3,0956

Mit *Zweifach-Chlortitan.* $C^4NH^3, TiCl^2$. — Acetonitril und Zweifach-Chlortitan vereinigen sich ohne bedeutende Wärme-Entwicklung zu weissen Krystallkrusten. Sublimirbar. Hält im Mittel 18,08 Proc. Ti (Rechn. 18,24 Ti). HENKE.

Mit *Zweifach-Chlorantimon.* $C^4NH^3, SbCl^5$. — Die Bestandtheile vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung, so dass mit Eis gekühlt werden muss. Weisse, sublimirbare Krystallmasse. Hält im Mittel 37,94 Sb (Rechn. 37,17 Sb). HENKE.

Mit *Zweifach-Chlorzinn.* $C^4NH^3, SnCl^2$. — Durch directe Vereinigung der beiden Bestandtheile. Weiss, krystallinisch, sublimirbar. Hält im Mittel 33,76 Proc. Sn (Rechn. 34,11 Sn). HENKE.

Mit *Cyanquecksilber.* $C^4NH^3, 4\,HgCy$. — Fein geriebenes Cyanquecksilber verwandelt sich beim Zusammentreffen mit Acetonitril in eine Krystallmasse, die nach längerem Stehen rectanguläre Blättchen erkennen lässt. Zerfällt an feuchter Luft sehr rasch unter Entwicklung von Acetonitril zu einem weissen Pulver. Im Vacuum entweicht allmälig sämmtliches Acetonitril. Hält 74,4 Proc. Hg (Rechn. 73,39 Hg). HESSE (*Ann. Pharm.* 110, 202).

Mit *Dreifach-Chlorgold.* $C^4NH^3, AuCl^3$. — Entsteht beim Zusammenreiben der Bestandtheile. Braungelbes Pulver. Hält 58,21 Proc. Au (Rechn. 57,10 Au). HENKE.

* Zweifach-Brom-Acetonitril. C^4NH^3, Br^2. (V. 31.)

ENGLER (1864). *Ann. Pharm.* 129, 124. — *Ann. Pharm.* 133, 137.

Acctonitrilbromür.

Bildung und Darstellung. Durch Erwärmen von Acetonitril mit Brom. Man erhitzt überschüssiges Acetonitril mit Brom (am besten 6 Th. des ersteren mit 1 Th. des letzteren) im geschlossenen Rohr etwa ½ Stunde auf 100° und unterwirft darauf das Product in einem Kölbchen, das durch ein fusslanges und ½ Zoll weites, aufrechtes Glasrohr mit einem LIEBIG'schen Kühler in Verbindung steht, der Destillation. Das Zweifach-Brom-Acetonitril verdichtet sich als feste Kruste im Glasrohr, während das überschüssige Acetonitril abdestillirt.

Eigenschaften. Fast farblose, schwach gelbliche Krystallmasse. Sublimirt, vorsichtig erwärmt, bei 65°. Raucht an der Luft und zerfliesst.

			ENGLER, Mittel
4 C	24	11,94	12,09
N	13	6,96	7,05
3 H	3	1,49	1,79
2 Br	160	79,61	79,70
C^4NH^3,Br^2	201	100,00	

Zersetzungen. Bei raschem *Erwärmen* erfolgt Zersetzung unter Ausscheidung von Kohle und Bildung einer über 100° siedenden Flüssigkeit. — An feuchter Luft oder beim Versetzen einer concentrirten weingeistigen Lösung mit *Wasser* zersetzt sich das Zweifach-Brom-Acetonitril unter Bildung von Salmiak, essigsaurem Ammoniak, Acetamid und eines in langen, dünnen, weissen Nadeln krystallisirenden Körpers von der Zusammensetzung $C^{12}N^2H^7Br^3O^4$. Dieser verkohlt beim Erhitzen und löst sich etwas schwierig in Weingeist, Vinäther und Schwefelkohlenstoff. Er hält im Mittel 18,78 Proc. C, 2,08 H, 7,17 N und 62,83 Br (Rechn. 18,99 C, 1,84 H, 7,39 N und 63,32 Br). ENGLER.

Stickstoffkern $C^4N^2H^2$.

* Bicyansäure. $C^4N^2H^2,O^4$. (V. 31.)

TH. POENSGEN (1863). *Ann. Pharm.* 128, 339; *N. Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 486.

Bildung. 1. Bei Behandlung von Cyanharnstoff mit salpetriger Säure. $C^4N^3H^3O^2 + NO^3 = C^4N^2H^2O^4 + HO + 2N$. — 2. Beim Erhitzen von Cyanharnstoff mit kohlensaurem Baryt auf 130 — 140° oder bei längerem Kochen mit Alkalien. $C^4N^3H^3O^2 + 2\,HO = C^4N^2H^2O^4 + NH^3$.

Darstellung. Zu in der zehnfachen Menge Wasser vertheiltem und in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmtem Cyanharnstoff leitet man solange salpetrige Säure, bis ersterer verschwunden ist und die heftige Gasentwicklung nachgelassen hat. Darauf bringt man die grünlich-gelbe Lösung zur Entfernung der Salpetersäure zur Trockne, nimmt den Rückstand in heissem Wasser auf und lässt langsam auf dem Wasserbade erkalten, worauf die Säure herauskrystallisirt.

Eigenschaften. Hellgelbe, seltener farblose, schön seideglänzende, zwei- und eingliedrige Krystalle von rhomboëdrischem Habitus. (Nähere krystallograph. Ang. von CARIUS s. *Ann. Pharm.* 128, 346). Halten 3 At. Krystallwasser, welches an trockner Luft sehr rasch fortgeht, auch beim Kochen mit Wasser austritt.

			POENSGEN
4 C	24	21,24	21,47
2 N	28	24,78	24,80
2 H	2	1,77	1,97
4 O	32	28,32	—
3 HO	27	23,89	23,70
$C^4N^2H^2O^4 + 3\,Aq$	113	100,00	

Zersetzungen. Erhitzt man die Bicyansäure, so destillirt Cyansäure über. — Beim Befeuchten mit *Salzsäure* wird sie grün, und aus der mit Wasser verdünnten salzsauren Lösung krystallisiren beim Eindampfen grüne, glänzende, noch nicht näher untersuchte Flittern. — Beim Kochen mit wässrigen *Alkalien* findet Zersetzung zu Kohlensäure und Wasser Statt. $C^4N^2H^2O^4 + 4\,HO = 4\,CO^2 + 2\,NH^3$.

Verbindungen. Löst sich schwer in kaltem, viel leichter in warmem *Wasser.* Die *Sauerstoffsäuren* lösen leicht und ohne zu zersetzen.

Das *bicyansaure Ammoniak* ist krystallinisch, seine Lösung verliert beim Erwärmen Ammoniak.

Die *bicyansauren Alkalien* sind in Wasser leicht löslich.

Bicyansaurer Baryt. — Scheidet sich auf Zusatz von Barytwasser zur ammoniakalischen Lösung der Bicyansäure in zwei- und eingliedrigen, meist kreuzweise verwachsenen Blättchen aus. Diese halten 1 At. Krystallwasser, das bei 100° nicht fortgeht.

			POENSGEN
4 C	24	14,77	14,40
2 N	28	17,23	17,29
2 H	2	1,23	1,48
5 O	40	24,62	—
Ba	68,5	42,15	41,90
$C^4N^2HBaO^4 + Aq$	162,5	100,00	

Bicyansaures Silberoxyd. — a. *Saures.* $C^4N^2HAgO^4$. — Man fällt die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd. Weisses, amorphes Pulver. Löst sich gar nicht in kaltem, sehr wenig in warmem Wasser, aber leicht in Salpetersäure und Ammoniak. Zur Analyse nicht völlig rein erhalten. Hielt 14,0 Proc. C, 1,2 H und 48,2 Ag (Rechn. 12,43 C, 0,52 H und 55,99 Ag).

b. *Normales.* $C^4N^2Ag^2O^4$. — Man versetzt die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des sauren Salzes mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd, und neutralisirt darauf mit Ammoniak. Weisses, amorphes Pulver. Völlig unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Hält 7,1 Proc. C, 9,7 N und 70,5 Ag (Rechn. 8,00 C, 9,33 N und 72,00 Ag). POENSGEN.

Stickstoffamidkern C^4NAd^2H.

* Methyluramin. $C^4N^3H^7 = C^4NAd^2H, H^2$. (V. 31.)

DESSAIGNES (1854). *Compt. rend.* 38, 839; *Ann. Pharm.* 92, 407; *Chem. Centr.* 1854, 456; *J. pr. Chem.* 62, 216. — *Compt. rend.* 41, 1258; *Ann. Pharm.* 97, 339; *Chem. Centr.* 1856, 74; *J. pr. Chem.* 67, 282.

Bildung. 1. Beim Kochen von wässrigem Kreatin oder Kreatinin mit überschüssigem Quecksilberoxyd. — 2. Beim Erhitzen von Kreatin mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure.

Darstellung. Erhitzt man eine wässrige Lösung von Kreatin oder Kreatinin mit überschüssigem Quecksilberoxyd, so entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure und theilweiser Reduction des Quecksilberoxyds *oxalsaures Methyluramin*, welches beim Eindampfen des Filtrats krystallisirt. Dieses zersetzt man durch einen geringen Ueberschuss von Kalkmilch und verdunstet das Filtrat im Vacuum.

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche Krystallmasse, geröthetes Lackmus bläuend und von kaustischem Geschmack.

Zersetzungen. Das Methyluramin verflüchtigt sich beim *Erhitzen* auf Platinblech fast vollständig unter Verbreitung eines starken Geruchs nach verbrennendem Kreatin. — Beim Erhitzen mit *Kali-* oder *Baryt*lösung entwickelt es Ammoniak und Methylamin.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser*. Die wässrige Lösung fällt Thonerde- und Eisenoxydlösungen, und ihr Ueberschuss löst die entstandenen Niederschläge. Sie fällt Silber-, Quecksilber-, Blei- und Kupfersalze und löst Silberoxyd und Chlorsilber. Das Methyluramin treibt schon in der Kälte das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Das *schwefelsaure*, *salzsaure* und *salpetersaure* Salz krystallisiren und bläuen geröthetes Lackmus schwach.

Chlorplatin-salzsaures Methyluramin. — Krystallisirt aus einer gemischten concentrirten Lösung von salzsaurem Methyluramin und Zweifach-Chlorplatin in schön orangefarbnen Rhomboëdern. (Näheres über Krystallform von Senarmont s. *Liebig-Kopp* 1857, 542).

			Dessaignes, Mittel
4 C	24	8,60	8,82
3 N	42	15,05	14,60
8 H	8	2,87	2,99
3 Cl	106,5	38,18	38,38
Pt	98,7	35,30	34,98
$C^4N^3H^7,HCl,PtCl^2$	279,2	100,00	

Oxalsaures Methyluramin. — Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Hält Krystallwasser, das bei 100° fortgeht.

	Bei 100° getrocknet		Dessaignes, Mittel
12 C	72	30,50	30,94
6 N	84	35,59	35,24
16 H	16	6,77	7,10
8 O	64	27,14	—
$2C^4N^3H^7,C^4H^2O^8$	236	100,00	

Die Krystalle halten 13,25—13,34 Proc. HO (Rechn. für $2C^4N^3H^7,C^4H^2O^8 + 4Aq = 13,23$ HO). Dessaignes.

* Biuret. $C^4N^3H^5O^4 = C^4NAd^2H, O^4$. (V. 31.)

Wiedemann (1847). *Pogg.* 74, 67; *Ann. Pharm.* 68, 324; *J. pr. Chem.* 43, 271; *Chem. Centr.* 1848, 278.

C. Finckh. *Ann. Pharm.* 124, 331.

Bildung. Bei längerem Erhitzen von Harnstoff oder salpetersaurem Harnstoff. $2C^2N^2H^4O^2 = C^4N^3H^5O^4 + NH^3$. Wiedemann.

Darstellung. Man schmilzt Harnstoff längere Zeit (etwa 24 Stunden, Finckh) bei 150—170° oder erhitzt salpetersauren Harnstoff, bis er schmilzt und Gase entwickelt, wobei sich die Temperatur auch nach Entfernung der Flamme von selbst auf etwa 300° erhöht. Der in dem einen oder anderen Falle bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, aus dem Filtrat durch essigsaures Bleioxyd die Cyanursäure gefällt und die nach Entfernung des Bleis durch Hydrothion ausser Biuret noch salpetersaures Ammoniak enthaltende Flüssigkeit verdunstet. Ersteres krystallisirt als die schwerer lösliche Verbindung zuerst. Wiedemann.

Eigenschaften. Aus Wasser krystallisiren kleine, weisse Warzen mit 2 At. Wasser, das bei 100° fortgeht, aus Weingeist wasserfreie Blättchen. WIEDEMANN.

	Entwässert		WIEDEMANN, Mittel
4 C	24	23,30	23,29
3 N	42	40,77	40,58
5 H	5	4,85	4,92
4 O	32	31,08	—
$C^4N^3H^5O^4$	103	100,00	
	Wasserhaltig		WIEDEMANN
$C^4H^5N^3O^4$	103	85,12	—
2 HO	18	14,88	15,00
$C^4N^3H^5O^4 + 2\,Aq$	121	100,00	

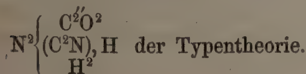
Zersetzungen. Vitriolöl löst das Biuret ziemlich reichlich schon in der Kälte. Wird die Säure durch kohlensauren Baryt abgestumpft, so krystallisirt es unverändert wieder aus. WIEDEMANN. Erwärmt man dagegen, so entweicht Kohlensäure, und beim nachherigen Sättigen mit Kalk tritt Geruch nach Ammoniak auf. FINCKH. — Trocknes *Salzsäure*gas wird vom Biuret bei 100° langsam absorbirt. Bei 160—170° erfolgt Zersetzung unter Austritt von Kohlensäure und Wasser. Dabei bleibt ein gelblich-weisser, blasiger Rückstand von Salmiak, Guanidin und cyanursaurem Harnstoff. $C^4N^3H^5O^4 = C^2N^3H^5 + 2\,CO^2$. — $2\,C^4N^3H^5O^4 = C^8N^5H^7O^8 + NH^3$. Wässrige Salzsäure zersetzt auch beim Kochen nur langsam unter Bildung ähnlicher Producte. FINCKH. — Bei anhaltendem Erwärmen mit concentrirter *Salpetersäure* erfolgt langsam Zersetzung unter Bildung von Cyanursäure und salpetersaurem Harnstoff. FINCKH. — Kocht man mit *Baryt*wasser bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung, so gibt das vom Baryt befreite Filtrat beim Verdunsten Harnstoff. $C^4N^3H^5O^4 + 2\,HO = C^2N^2H^4O^2 + NH^3 + 2\,CO^2$. FINCKH. — Lösungen von *Kupferoxyd*salzen färben sich beim Kochen mit Biuret und etwas Kali roth. Dieses Verhalten dient zur Erkennung des Biurets. WIEDEMANN.

Verbindungen. Das Biuret löst sich leicht in *Wasser*, noch leichter in *Weingeist*. WIEDEMANN. — Bei 100° verschluckt es langsam 17,3 Proc. *Salzsäuregas*. (Rechn. für $2\,C^4N^3H^5O^4, HCl$ = 17,7 Proc. HCl). Durch Wasser kann dem Product die Salzsäure vollkommen wieder entzogen werden. FINCKH.

Stickstoffamidkern C^4N^2AdH.

* Cyanharnstoff oder Cyancarbamid. $C^4N^3H^3O^2 = C^2N^2H^3(Cy)O^2 = C^4N^2AdH, O^2$. (V. 31.)

TH. POENSGEN (1863). *Ann. Pharm.* 128, 339; *Bull. soc. chim.* 6, 275; *N. Ann. Chim. Phys.* (4) 1, 486.


$N^2\left\{\begin{matrix} C^2{''}O^2 \\ (C^2N), H \\ H^2 \end{matrix}\right.$ der Typentheorie.

Bildung und Darstellung. Durch Behandlung von Harnstoff mit Jodcyan bei 140—150°. $C^2N^2H^4O^2 + C^2NJ = C^4N^3H^3O^2 + HJ$. Man übergiesst 30 Grm. Harnstoff mit einer vinätherischen Lösung von etwa 70 Grm. Jodcyan (diese bereitet man, indem man 125 Grm. Jod in so viel zerstossenes und mit etwas Wasser angeriebenes Cyankalium einträgt, dass die Farbe des Jods gerade verschwindet, und die weisse Masse mit Vinäther auszieht), destillirt den Vinäther ab und erwärmt etwa 2 Tage im Wallrathbade. Nach beendeter Einwirkung übergiesst man das Product mit warmem Wasser, decantirt, entfernt den Rest des Jods durch unterschwefligsaures Natron und wäscht das abgesetzte Pulver mit Wasser.

Eigenschaften. Hellgelbes, sehr lockeres, amorphes Pulver.

			Poensgen
4 C	24	28,23	28,2
3 N	42	49,41	48,4
3 H	3	3,53	3,7
2 O	16	18,83	—
$C^4N^3H^3O^2$	85	100,00	

Zersetzungen. Der Cyanharnstoff verträgt Glühhitze und sublimirt dabei unverändert. Auch beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erfolgt keine Zersetzung. — *Salpetrige* Säure zerlegt zu Bicyansäure, Wasser und Stickstoff. $C^4N^3H^3O^2 + NO^3 = C^4N^2H^2O^4 + HO + 2N$. Bei längerem Kochen mit *Alkalien* und kohlensauren Alkalien, sowie beim Erhitzen mit Barythydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° entsteht gleichfalls Bicyansäure neben Ammoniak und Kohlensäure. $C^4N^3H^3O^2 + 2HO = C^4N^2H^2O^4 + NH^3$. — $C^4N^3H^3O^2 + 6HO = 4CO^2 + 3NH^3$.

Verbindungen. Ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber leicht in *concentrirten Säuren* und *Alkalien* und wird aus diesen Lösungen durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder gefällt. Poensgen.

Stickstoffamidkern $C^4N^2Ad^2$.

* Bicyanbiamid. $C^4N^4H^4 = C^4N^2Ad^2$. (V. 31.)

J. Haag (1862). *Ann. Pharm.* 122, 22.

Beilstein u. Geuther (1859). *Ann. Pharm.* 108, 93. — *Ann. Pharm.* 123, 241.

Dicyandiamid, Haag. *Param,* Beilstein und Geuther.

Bildung und Darstellung. 1. Trocknes Cyanamid verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in Bicyanbiamid. Beilstein und Geuther. — 2. Beim Eindampfen wässriger Lörungen des Cyanamids entsteht Bicyanbiamid, jedoch nur in geringer Menge. Die Bildung desselben wird aber ausserordentlich begünstigt durch einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit, auch durch einige Tropfen Anilin. Eine mit etwas Ammoniak versetzte Cyanamidlösung gesteht in gelinder Wärme nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse von Bicyanbiamid. Strecker und Haag. — 3. Zersetzt man in Wasser vertheiltes Kupfercyanamid oder Silbercyanamid mit Hydrothion, so enthält das Filtrat nicht Cyanamid, sondern Bicyanamid. Beilstein und Geuther.

Eigenschaften. Feine, concentrisch gruppirte, seideglänzende Prismen, Beilstein und Geuther. Durchsichtige, sehr dünne, rhombische Tafeln oder farblose Blättchen. Haag. Schmilzt bei 205° und erstarrt krystallinisch. Haag.

			Haag	Beilstein u. Geuther	
4 C	24	28,57	28,96	29,00	28,64
4 N	56	66,67	66,31	63,90	—
4 H	4	4,76	4,88	5,14	5,31
$C^4N^4H^4$	84	100,00			

Zersetzungen. Bei stärkerem *Erhitzen* entweicht Ammoniak, später Cyan; es entsteht ein krystallinisches Sublimat und als Rückstand eine mellonartige Masse. Beilstein und Geuther. Haag.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* und *Weingeist* ziemlich leicht, in *Vinäther* nur sehr wenig.

Salpetersaures Silberoxyd-Bicyanamid. $C^4N^4H^4 + AgO,NO^5$. — Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in einer concentrirten wässrigen Lösung des Bicyanbiamids einen Niederschlag, den man aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — Farblose, seideglänzende Nadeln, die sich in kaltem Wasser und Salpetersäure nur sehr wenig, dagegen reichlich in kochendem Wasser lösen. Haag.

			Haag	Beilstein u. Geuther
4 C	24	9,45	9,37	—
4 N	56	22,05	—	—
4 H	4	1,60	1,90	—
Ag	108	42,50	42,60	42,70
NO^6	62	24,40	—	—
$C^4N^4H^4 + AgO,NO^5$	254	100,00		

Silber-Bicyanamid. $C^4H^3AgN^4$. — Wird als weisser krystallinischer Niederschlag durch wenig Ammoniak aus der wässrigen Lösung des salpetersauren Silberoxyd-Bicyanamids gefällt. Hält 57,6 Proc. Ag (Rechn. 56,5 Ag). Haag.

* Bicyanbiamidin. $C^4N^4H^8O^4 = C^4N^2Ad^2, 4HO$. (V. 31.)

J. Haag (1862). *Ann. Pharm.* 122, 25.

Dicyandiamidin, Haag.

Schwefelsaures Bicyanbiamidin wird mit kohlensaurem Baryt bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung gekocht. Das bis zur Dickflüssigkeit eingedampfte Filtrat scheidet auf Zusatz von absolutem Weingeist kleine, farblose, perlglänzende, harte Kryställchen aus, die geröthetes Lackmus stark bläuen, sich sehr leicht in Wasser, aber schwierig in Weingeist lösen.

			Haag
4 C	24	20,0	20,2
4 N	56	46,6	—
8 H	8	6,7	6,8
4 O	32	26,7	—
$C^4N^4H^8O^4$	120	100,0	

Schwefelsaures Bicyanbiamidin. $C^4N^4H^6O^2 + HO,SO^3 + 2$ Aq. — Man verdunstet langsam eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des Bicyanbiamids. Farblose, stark glänzende Nadeln, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren. Das wasserhaltige Salz hält 10,68 Proc. Wasser (Rechn. 10,65 HO) und das bei 110° getrocknete 27,65 Proc. HO,SO^3 (Rechn. 26,5 HO,SO^3). Haag.

Salzsaures Bicyanbiamidin. $C^4N^4H^6O^2,HCl + Aq$. — Bicyanbiamid wird mit concentrirter Salzsäure übergossen und die Lösung über Kalk verdunstet. Sehr dünne, farblose, durchsichtige Blättchen, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

	Bei 110° getrocknet		Haag
4 C	24	17,33	17,77
4 N	56	40,45	—
7 H	7	5,05	5,18
2 O	16	11,55	—
Cl	35,5	25,62	25,59
$C^4N^4H^6O^2,HCl$	138,5	100,00	

	Wasserhaltig		Haag, Mittel
$C^4N^4H^6O^2,HCl$	138,5	93,9	—
HO	9	6,1	6,23
$C^4N^4H^6O^2,HCl + Aq$	147,5	100,0	

Chlorplatin-salzsaures Bicyanbiamidin. $C^4N^4H^6O^2, HCl, PtCl^2$. — Zweifach-Chlorplatin erzeugt in wässrigem salzsaurem Bicyanbiamidin einen krystallinischen Niederschlag, den man aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Kleine, gelbrothe, büschelförmig gruppirte, zwei- und eingliedrige Krystalle.

			Haag
4 C	24	7,8	8,2
4 N	56	18,1	—
7 H	7	2,3	2,6
3 Cl	106,5	34,5	—
2 O	16	5,2	—
Pt	99	32,1	32,2
$C^4N^4H^6O^2, HCl, PtCl^2$	308,5	100,0	

Salpetersaures Bicyanbiamidin. $C^4N^4H^6O^2 + HO, NO^5$. — Man versetzt eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Bicyanbiamid mit der zur Fällung des Silbers eben hinreichenden Menge Salzsäure, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation. Kleine, farblose, harte Krystallwarzen.

			Haag, Mittel
4 C	24	14,54	14,65
4 N	56	33,92	—
7 H	7	4,24	4,35
2 O	16	9,70	—
NO^6	62	37,60	—
$C^4N^4H^6O^2 + HO, NO^5$	165	100,00	

Oxalsaures Bicyanbiamidin. $2(C^4N^4H^6O^2), C^4H^2O^8$. — Beim Versetzen von Bicyanbiamid mit einer concentrirten Oxalsäurelösung erfolgt schon in der Kälte, in noch höherem Grade beim Erwärmen, eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Beim

Verdunsten der Flüssigkeit erhält man kleine, harte, runde Körner oder gut ausgebildete Blättchen des Salzes. Hält 30,4 Proc. Oxalsäure (Rechn. 30,6 Proc.). Haag.

Kupfer-Bicyanbiamidin. $C^4N^4H^5CuO^2$. — Versetzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem oder oxalsaurem Bicyanbiamidin zuerst mit wenig Kupferoxydsalz, dann mit Natronlauge und kocht, so scheidet sich unter violetter Färbung der Flüssigkeit etwas Kupferoxyd und nach der Filtration beim Erkalten ein rosenrother, pulvriger Niederschlag der Verbindung aus. Löst sich nur wenig in Wasser und erleidet bis 110° keine Gewichtsabnahme.

			Haag
4 C	24	18,1	18,5
4 N	56	42,2	—
5 H	5	3,8	3,9
2 O	16	12,1	—
Cu	31,7	23,8	23,8
$C^4N^4H^5CuO^2$	132,7	100,0	

Nitrostickstoffkern C^4NXH^2.

Knallsäure. $C^4N^2H^2O^4 = C^4NXH^2$. (V. 32.)

Nach A. Kekulé (*Ann. Pharm.* 101, 200 und 105, 279) enthalten die Knall-Verbindungen die eine Hälfte des Stickstoffs als Untersalpetersäure, die andere als Cyan. Das Knallquecksilber z. B. ist C^2XCyHg^2 und gehört dem Typus des Sumpfgases an. Für diese Ansicht spricht besonders die Zersetzung des Knallquecksilbers durch Chlor zu Chlorpikrin, Chlorcyan und Einfach-Chlorquecksilber ($C^2XCyHg^2 + 6\,Cl = C^2XCl^3 + CyCl + 2\,HgCl$), sowie die Bildung von Chlorpikrin beim Destilliren von Knallquecksilber mit Chlorkalk. — Die Ansicht von Schischkoff (*Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 104), welcher anfänglich (*Ann. Pharm.* 101, 213) die Knallsäure für eine Verbindung von Cyansäure mit Nitroacetonitril $= 2\,C^2NHO^2 + C^4NH^2X$ angesehen hatte, steht mit der von Kekulé in Einklang, nur verdoppelt Ersterer die Formeln der Knall-Verbindungen und betrachtet die hypothetische Knallsäure als Weingeist, in welchem 2 At. H durch $2\,NO^4$, die beiden Atome O durch 2 Cy ersetzt sind $= C^4X^2H^4Cy^2$. — Ueber Gentele's Ansicht vergl. Gentele (*J. pr. Chem.* 74, 193 u. 84, 101).

Knallkupfer. (V. 35.)

Behandelt man eine Lösung von Knallkupfer in überschüssigem Ammoniak mit Hydrothion, so werden unter Abscheidung von Schwefelkupfer Harnstoff und Schwefelcyanammonium gebildet. $C^4N(NO^4)(NH^4)Cu + 3\,HS = C^2N^2H^4O^2 + C^2NHS^2 + CuS + 2\,HO$. Gladstone (*Ann. Pharm.* 66, 1).

Knallquecksilber. $C^4N^2Hg^2O^4$. (V. 36.)

Bildung. Auch beim Behandeln von Gmelin's Lignon (s. IV. 808) mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Salpetersäure. Stahlschmidt (*Pogg.* 110, 547).

Eigenschaften. Das unmittelbar aus Weingeist durch Einwirkung von Quecksilber und Salpetersäure erhaltene Knallquecksilber ist $C^4N^2Hg^2O^4$. Schischkoff (*Ann. Pharm.* 97, 53).

			Schischkoff
4 C	24	8,45	8,48
2 N	28	9,86	9,92
4 O	32	11,27	—
2 Hg	200	70,42	70,33 im Mittel
$C^4N^2Hg^2O^4$	284	100,00	

Das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Knallquecksilber ist dagegen $C^4N^2Hg^2O^4 + Aq$. Hält im Mittel 68,45 Proc. Hg (Rechn. 68,25 Hg). Schischkoff.

Zersetzungen. Zu 5. Bei Einwirkung von *Hydrothiongas* auf Knallquecksilber entsteht neben Schwefelcyanammonium als wesentliches Product auch Kohlensäure. $C^4N^2Hg^2O^4 + 4HS = 2HgS + 2CO^2 + C^2N(NH^4)S^2$. Kekulé (*Ann. Pharm.* 101, 200). — Zu 6. Beim Erwärmen mit *Kali*lauge entsteht unter starkem Aufkochen ein olivengrüner Niederschlag, während cyansaures Kali gelöst bleibt. Ersterer liefert beim Behandeln mit Salzsäure neben Halbchlorquecksilber auch Alembrothsalz. Schischkoff (*Ann. Pharm.* 97, 53). — 9. Bei Einwirkung von *Brom* auf unter Wasser befindliches Knallquecksilber wird Bibromnitroacetonitril gebildet, wahrscheinlich neben Brompikrin. Kekulé (*Ann. Pharm.* 105, 279). — 10. Bei Behandlung von unter Wasser befindlichem Knallquecksilber mit *Chlorgas* findet Zersetzung zu Chlorpikrin, Chlorcyan und Einfach-Chlorquecksilber Statt. Kekulé (*Ann. Pharm.* 101, 200). — 11. Beim Erwärmen mit *Salmiaklösung* oder mit der Lösung der Chlor- oder Jod-Alkalimetalle entsteht fulminursaures Salz. Liebig (*Ann. Pharm.* 95, 282). Schischkoff (*Ann. Pharm.* 97, 55).

Nitrostickstoffkern C^4NX^2H.

* Binitroacetonitril. $C^4N^3HO^8 = C^4NX^2H$. (V. 46.)

L. Schischkoff (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 310; *Ann. Pharm.* 101, 215. — *Ann. Pharm.* 104, 249. — *Ann. Pharm.* 119, 249.

Bildung. Bei Einwirkung von Hydrothion auf Trinitroacetonitril. $C^4N(3NO^4) + 8HS = C^4N(NH^4)(2NO^4) + 8S + 4HO$.

Darstellung. Man zersetzt das Ammoniaksalz in wässriger Lösung mit Schwefelsäure und schüttelt darauf mit Vinäther. Beim Verdunsten der abgehobenen Aetherschicht hinterbleibt ein dicker Syrup, in welchem allmälig Krystalle entstehen.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige Tafeln. Scheinen Krystallwasser zu enthalten.

Zersetzungen. Beim Behandeln mit rauchender *Salpetersäure* entsteht Trinitroacetonitril.

Verbindungen. *Binitroacetonitril-Ammoniak.* Binitroammonyl, Schischkoff. $C^4N(NH^4)(2NO^4)$. — Man leitet in vinätherisches Acetonitril trocknes Hydrothiongas und reinigt den neben Schwefel sich abscheidenden krystallinischen Körper durch Umkrystallisiren aus Wasser. Farblose, glänzende Nadeln, bei 140° nur wenig flüchtig. Riecht bei vorsichtigem Erhitzen ungemein scharf. Entzündet sich

bei rascherem Erhitzen und verbrennt. Löst sich leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist, fast gar nicht in Vinäther.

			Schischkoff, Mittel
4 C	24	16,21	16,51
4 H	4	2,70	3,01
4 N	56	37,83	36,92
8 O	64	43,24	—
$C^4N(NH^4)(2\,NO^4)$	148	100,00	

Schwefelsäure zersetzt das Binitroacetonitril-Ammoniak langsam. Es sondert sich eine Oelschicht ab, die in einer Kältemischung in grossen Prismen krystallisirt. Diese schmelzen beim Herausnehmen aus der Kältemischung sogleich wieder. Der Körper explodirt beim Erhitzen, ist in Wasser unlöslich, in wässrigem Ammoniak schwer löslich. Hält im Mittel 29,35 Proc. C, 0,54 H und 36,6 N (Rechn. für $C^{10}N^5HO^8$ = 30,76 C, 0,51 H und 35,89 N).

Kocht man mit einer sehr concentrirten wässrigen *Kalilösung*, so scheidet sich unter reichlicher Ammoniak-Entwicklung ein in Prismen krystallisirendes Salz ab. Es wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Weingeist in glänzenden hellgelben Blättchen erhalten, die beim Erhitzen explodiren und sich wenig in kaltem, reichlich in siedendem Wasser und Weingeist lösen. Halten im Mittel 12,39 Proc. C, 0,85 H, 16,90 N und 27,42 KO (Rechn. für $C^{20}N^{12}H^7K^7O^{54} = 5\,[C^4(2\,NO^4)HK] + 2\,NKO^6 + 2\,HO$: 12,00 C, 0,70 H, 16,80 N und 27,37 KO).

Wird das Binitroacetonitril-Ammoniak in wässriger Lösung mit *Silberoxyd* gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein schön krystallisirtes Salz ab, welches sehr leicht explodirt und in kaltem Wasser wenig, in heissem reichlich löslich ist. Hält im Mittel 9,40 Proc. C, 1,18 H, 21,35 N und 41,91 Ag (Rechn. für $C^4N(NH^3Ag)\,2\,NO^4$ = 9,41 C, 1,17 H, 21,96 N und 42,35 Ag). Schischkoff.

Nitrostickstoffkern C^4NX^3.

* Trinitroacetonitril. $C^4N^4O^{12} = C^4NX^3$. (V. 46.)

L. Schischkoff (1857). *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 310; *Compt. rend.* 44, 14; *Ann. Pharm.* 101, 213; *Chem. Centr.* 1857, 157.

Bildung und Darstellung. Man trägt in eine erkaltete Mischung gleicher Maasse Vitriolöl und rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen gepulvertes fulminursaures Natron ein. Unter starker Erhitzung und Entwicklung von Kohlensäure sondert sich oben eine Oelschicht ab, die beim Erkalten erstarrt. Sie wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium im trocknen Luftstrome bei 50° rectificirt. $C^6N^3H^3O^6 + 2\,NHO^6 = C^4N(3\,NO^4) + 2\,CO^2 + NH^3 + 2\,HO$.

Eigenschaften. Weisse, brüchige Masse. Schmilzt bei 41°,6 farblos. Ist schwerer als Wasser, schwimmt aber auf Schwefelsäure. Sehr flüchtig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Lässt sich entzünden.

			Schischkoff, Mittel
4 C	24	13,63	13,83
4 N	56	31,81	32,20
12 O	96	54,54	—
$C^4N^4O^{12}$	176	100,00	

Zersetzungen. Färbt sich bei 60° dunkel und entwickelt über 60° rothe Dämpfe. Bei raschem *Erhitzen* auf 220° erfolgt heftige Verpuffung mit blauer Flamme. — Kaltes *Wasser* färbt das Trinitroacetonitril gelb und entwickelt damit langsam Kohlensäure. Kochendes Wasser zersetzt rasch zu Nitroform-Ammoniak und Kohlensäure. $C^4N(3NO^4) + 4HO = C^2(NH^4)(3NO^4) + 2CO^2$. — Leitet man in die vinätherische Lösung des Trinitroacetonitrils *Hydrothiongas*, so wird unter Abscheidung von Schwefel Binitroacetonitril-Ammoniak gebildet. $C^4N(3NO^4) + 8HS = C^4N(NH^4)(2NO^4) + 4HO + 8S$. — Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Trinitroacetonitrils mit *salpetersaurem Silberoxyd*, so entsteht ein gelber, aus heissem Wasser in grossen gelben Nadeln krystallisirender Niederschlag. Hält 4,53 Proc. C, 2,52 H, 24,95 N und 35,39 Ag (Rechn. für $C^4N^{10}H^{14}Ag^2O^{26} = C^4N(3NO^4)(2NH^3Ag)O^2 + 2N(NH^4)O^6$: 3,99 Proc. C, 2,33 H, 23,25 N und 35,88 Ag). — Uebergiesst man Trinitroacetonitril mit *vinätherischem Ammoniak*, so scheidet sich unter starker Wärmeentwicklung ein in Aether unlöslicher, aus Weingeist in langen, gelben, zerfliesslichen Nadeln krystallisirender Körper ab.

Verbindungen. Löst sich in *Vinäther* unzersetzt. SCHISCHKOFF.

Nitrobromstickstoffkern C^4NXBr^2.

* Bibromnitroacetonitril. $C^4N^2Br^2O^4 = C^4NXBr^2$. (V. 46.)

KEKULÉ (1858). *Ann. Pharm.* 105, 279; *Chem. Centr.* 1858, 269.

Bildung und Darstellung. Man versetzt unter Wasser befindliches Knallquecksilber mit Brom, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und destillirt darauf. Das mit den Wasserdämpfen übergehende und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Oel wird aus Weingeist oder Vinäther umkrystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Krystalle. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, aber nur mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar. Bei 50° schmelzend und krystallinisch wieder erstarrend. Bei 130—135° unter Zersetzung siedend. Geruch heftig reizend, dem des Chlorpikrins ähnlich.

			KEKULÉ, Mittel
4 C	24	9,84	9,73
2 N	28	11,47	—
2 Br	160	65,58	65,90
4 O	32	13,11	—
$C^4N(NO^4)Br^2$	244	100,00	

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in *Weingeist* und *Vinäther*. KEKULÉ.

Gepaarte Verbindungen der Stickstoffkerne.

Thialdin. $C^{12}NH^{13}S^4$. (V. 48.)

$C^{12}\overset{'''}{H}{}^{13}S^4\}N$ nach HOFMANN.

Eigenschaften. Zwei- und eingliedrig. RAMMELSBERG. (Genauere krystallogr. Ang. s. *Pogg.* 98, 605).

Zersetzungen. 6. Beim Erwärmen des Thialdins mit Wasser und frisch gefälltem *Silberoxyd* wird unter Abscheidung von Schwefelsilber und Bildung von Aldehyd und Essigsäure aller Stickstoff als Ammoniak entbunden. Es entseht dabei kein Leucin, wie GÖSSMANN (*Ann. Pharm.* 90, 184) angegeben hat. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 103, 100).

Verbindungen. *Jodmethyl-Thialdin.* — Man löst Thialdin in mit dem gleichen Volum versetztem Jodformafer, wäscht die über Nacht entstehende weisse feste Krystallmasse mit Vinäther und krystallisirt sie aus Weingeist um. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 103, 93).

			HOFMANN
14 C	84	27,53	26,92
N	14	4,59	—
16 H	16	5,25	5,44
4 S	64	20,98	—
J	127	41,65	—
$C^{14}NH^{16}S^4J$	305	100,00	

Kochende *Kali*lösung zersetzt unter Bildung eines braunen, nach Aldehyd riechenden Harzes. — Bei Behandlung mit frisch gefälltem *Silberoxyd* entstehen neben Jod- und Schwefelsilber Aldehyd und Quadrimethylammoniumoxydhydrat. *Salpetersaures-Silberoxyd* zersetzt ähnlich. — Das Jodmethyl-Thialdin löst sich etwas in *Wasser*, gut in *Weingeist*, nicht in *Vinäther*. HOFMANN.

Arsidkern C^4ArH^3.

Die im Handbuche (V. 50—82) aufgeführten Verbindungen des Arsidkerns C^4ArH^3 wurden oben unter den Verbindungen mit 2 At. C abgehandelt.

Stammkern C^4H^6.

* Aethylotrithionsäure. $C^4H^6S^3O^6 = C^4H^6, 3\,SO^2$. (V. 82.)

HOBSON (1857). *Chem. Soc. Qu. J.* 10, 55; *Ann. Pharm.* 102, 73; *J. pr. Chem.* 71, 299; *Chem. Centr.* 1857, 562; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 216.

Bildung. Leitet man trockne schweflige Säure zu gut gekühltem Zinkäthyl, so erstarrt letzteres unter starker Wärmeentwicklung rasch zu einer weissen Krystallmasse von Zweidrittel-äthylotrithionsaurem Zinkoxyd.

Darstellung. Die wasserfreie Säure ist nicht darstellbar. Destillirt man das Zinksalz mit verdünnter Schwefelsäure oder zersetzt man das Barytsalz mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure, so erhält man eine wässrige Lösung der Säure, die auf dem Wasserbade soweit concentrirt werden kann, dass der Wassergehalt 5 At. beträgt.

Verbindungen. *Mit Wasser.* — Die concentrirte wässrige Lösung ist eine ölige, mit Wasser und Weingeist mischbare, angenehm aber stark sauer schmeckende Flüssigkeit.

Aethylotrithionsaures Natron. $C^4NaH^5, 3\,SO^2 + Aq.$ — Man sättigt die wässrige Säure mit kohlensaurem Natron, verdampft zur

Trockne und nimmt den Rückstand in Weingeist auf. Beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure entstehen farblose Nadeln. Halten 30,05 Proc. S und 15,21 Na (Rechn. 30,57 Proc. S und 14,65 Na).

Aethylotrithionsaurer Baryt. — Scheidet sich als Krystallhäutchen auf der Oberfläche ab, wenn man die durch Zersetzung des Zinksalzes mit Aetzbaryt und Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure erhaltene wässrige Lösung eindampft. — Farb- und geruchlos. Hält 1 At. bei 100° austreibbares Krystallwasser. Wird bei 170° noch nicht zersetzt.

			Hobson
4 C	24	11,84	12,11
6 H	6	2,96	3,03
3 S	48	23,68	23,41
7 O	56	27,66	—
Ba	68,6	33,86	33,33
$C^4BaH^5, 3SO^2 + Aq$	202,6	100,00	

Aethylotrithionsaures Zinkoxyd. — a. *Einfach.* — Zweidrittel-äthylotrithionsaures Zinkoxyd wird erst aus Weingeist, dann aus Wasser umkrystallisirt und dadurch der Ueberschuss des Zinkoxyds entfernt. — Kleine, farblose, eigenthümlich riechende Nadeln, die 1 At. bei 100° noch nicht fortgehendes Krystallwasser enthalten, in Wasser, Aether und kaltem Weingeist nur wenig, in kochendem Weingeist ziemlich löslich sind.

			Hopson, Mittel
4 C	24	14,41	14,48
6 H	6	3,60	3,69
3 S	48	28,82	28,69
7 O	56	33,65	—
Zn	32,5	19,52	19,57
$C^4ZnH^5, 3SO^2 + Aq$	166,5	100,00	

b. *Zweidrittel.* — Darstellung s. oben. Weisse Krystallmasse.

			Hopson
8 C	48	12,55	12,43
13 H	13	3,39	3,61
6 S	96	25,09	24,80
16 O	128	33,48	—
3 Zn	97,5	25,49	25,25
$2(C^4ZnH^5, 3SO^2) + ZnO, HO + 2Aq$	382,5	100,00	

Aethylotrithionsaures Kupferoxyd. — Wird aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kupferoxyd oder durch Sättigen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhalten. — Grünlich-blaue, hygroskopische Nadeln. Löslich in Weingeist.

			Hobson, Mittel
4 C	24	15,33	15,18
5 H	5	3,19	3,29
3 S	48	30,65	30,20
6 O	48	30,65	—
Cu	31,6	20,18	20,18
$C^4CuH^5, 3SO^2$	156,6	100,00	

Aethylotrithionsaures Silberoxyd. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd zu erhalten. — Weisse, im Lichte sehr beständige, an der Luft zerfliessliche Krystallmasse, die sich erst über 100° zersetzt und sehr leicht in Wasser löst.

			Hobson, Mittel
4 C	24	10,30	10,24
5 H	5	2,15	2,23
3 S	48	20,60	20,48
6 O	48	20,60	—
Ag	108	46,35	46,18
$C^4AgH^5, 3SO^2$	233	100,00	

* Aethylotrithionvinester. $C^8H^{10}S^3O^6 = C^4(C^4H^5)H^5, 3SO^2 = C^4H^5O, C^4H^5S^3O^5$. (V. 82.)

Hobson (1857). *Chem. Soc. Qu. J.* 10, 55; *Ann. Pharm.* 102, 83.

Aethylotrithionsaures Aethyloxyd. Aethylotrithionsäure-Aethyläther.

Man destillirt äthylotrithionsauren Baryt mit weinschwefelsaurem Kali im Oelbade, wäscht das Uebergehende mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. — Gelbes Oel, etwas schwerer als Wasser und von unangenehmem Geruch. Unlöslich in Wasser, aber mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar.

			Hobson
8 C	48	31,17	30,93
10 H	10	6,49	6,60
3 S	48	31,17	31,05
6 O	58	31,17	—
$C^4H^5O, C^4H^5S^3O^5$	154	100,00	

Sauerstoffkern $C^4H^4O^2$.

Glycolsäure. $C^4H^4O^6 = C^4H^4O^2, O^4$. (V. 82.)

(Vergl. VI. 52.)

Oxyessigsäure, Kolbe. *Oxacetsäure*, Heintz.

Bildung und Darstellung. 4. Beim Erhitzen von Chloressigsäure mit wässrigen Alkalien oder alkalischen Erden entsteht glycolsaures Salz und Chlormetall. R. Hoffmann (*Ann. Pharm.* 102, 1). Kekulé *Ann. Pharm.* 105, 286). Ganz entsprechend wird beim Kochen einer Lösung von bromessigsaurem Silberoxyd oder von wässriger Jodessigsäure mit Silberoxyd Glycolsäure gebildet. $C^4BrAgH^2O^4 + 2HO = AgBr + C^4H^4O^6$. Perkin und Duppa (*Chem. Soc. Qu. J.* 11, 22 und *N. Phil. Mag. J.* 18, 54). — Zur Darstellung versetzt man das durch Kochen von chloressigsaurem Natron mit überschüssigem Natron erhaltene Gemenge von glycolsaurem Natron und Chlornatrium noch heiss mit schwefelsaurem Kupferoxyd und zerlegt das beim Erkalten herauskrystallisirende und zuvor mit kaltem Wasser gewaschene glycolsaure Kupferoxyd, indem man es mit viel Wasser zum Sieden erhitzt, durch Hydrothion. Das zum Syrup verdampfte Filtrat erstarrt im Vacuum. Heintz *Pogg.* 112, 87).

5. Tröpfelt man mit Wasser verdünntes Glycol auf Platinschwarz, so entsteht neben Kohlensäure nur wenig Glycolsäure. Dagegen

hinterlässt eine Mischung von 1 Maass Glycol und 4 Maass Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Kalk verdunstet, syrupförmige Glycolsäure. Wurtz (*Compt. rend.* 44, 1306).

6. Oxalsäure wird durch Wasserstoff im Entstehungsmoment zu Glycolsäure reducirt. Man erhitzt 1 Th. krystallisirte Oxalsäure mit 10 Th. Wasser und 1 Th. Vitriolöl zum Sieden und trägt Zinkpulver ein, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Die filtrirte und mit Kalk übersättigte Flüssigkeit wird durch Baryt von Schwefelsäure und durch Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreit und die so erhaltene Lösung des glycolsauren Kalks mit Bleizucker (oder bei grösserer Verdünnung mit Bleiessig) gefällt. Das ausfallende basisch-glycolsaure Bleioxyd zerlegt man, in Wasser suspendirt, durch Hydrothion. F. Schulze (*Chem. Centr.* 1862, 609 und 753).

7. Durch langsame Oxydation von Weingeist mittelst Salpetersäure. Man vermischt in einem Stöpselcylinder 500 Grm. 90grädigen Weingeist mit 400 Grm. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., überlässt die Mischung einige Tage in einem warmem Zimmer der Ruhe bis zum Aufhören der Gasentwicklung, verdunstet darauf bei niedriger Temperatur bis zur Syrupdicke, löst den Rückstand in vielem Wasser, sättigt die Lösung kochend mit Kreide und bringt das Filtrat zur Krystallisation. Das auskrystallisirte Salz, ein Gemenge von glycolsaurem und glyoxylsaurem Kalk mit Glyoxal wird zur Zersetzung der beiden letztgenannten Verbindungen mehrere Stunden mit Kalkmilch gekocht, worauf nach Entfernung des überschüssigen Kalks mittelst Kohlensäure das Filtrat beim Erkalten ziemlich reinen glycolsauren Kalk absetzt. Dieser wird durch Zersetzen in heisser wässriger Lösung mittelst Oxalsäure, Sättigen des sauren Filtrats mit kohlensaurem Bleioxyd und Krystallisiren der vom oxalsauren Blei abfiltrirten Salzlösung in das entsprechende Bleisalz verwandelt, welches man in heisser wässriger Lösung mit der nicht ganz hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der bei vorsichtigem Verdunsten des Filtrats zurückbleibenden Masse wird durch wiederholtes Schütteln mit Vinäther die Glycolsäure entzogen, welche nach dem Abdestilliren des Aethers als farblose, dickliche Flüssigkeit zurückbleibt, die allmälig krystallinisch erstarrt. Durch nochmaliges Auflösen in Aether uud langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure wird sie in schönen regelmässigen Krystallen erhalten. Drechsel (*Ann. Pharm.* 127, 150. Man vergl. auch Debus, *Ann. Pharm.* 100, 3).

Eigenschaften. Lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Heintz (*Pogg.* 109, 470). Schmilzt bei 78 — 79° und bleibt nach dem Schmelzen noch längere Zeit flüssig. Wird sie längere Zeit auf dem Wasserbade geschmolzen, so verwandelt sie sich in eine zähe, unkrystallisirbare, mit Wasser nur schwer mischbare Masse, die wahrscheinlich zum Theil aus Glycolid besteht. Die krystallisirte Glycolsäure zerfliesst an sehr feuchter Luft. Drechsel.

Zersetzungen. Wird Glycolsäure für sich im Kohlensäurestrom erhitzt, so destillirt bei 210° sehr wenig saure Flüssigkeit, dann bei 250—280° eine allmälig blättrig erstarrende Masse, wahrscheinlich Glycolid. Heintz (*Pogg.* 109, 470). Concentrirte, (*nicht* verdünnte) Salpetersäure verwandelt Glycolsäure in Oxalsäure. $C^4H^4O^6 + 4O = C^4H^2O^8 + 2HO$. Debus (*Ann. Pharm.* 102, 20). — Bei Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht Gechlortes Chloracetyl. $C^4H^4O^6 + 2PCl^5 = C^4Cl^2H^2O^2 + 2HCl + 2PCl^3O^2$. Perkin und Duppa (*N. Phil. Mag. J.* 17, 280).

Verbindungen. Die krystallisirte Glycolsäure löst sich auch in *Weingeist* und *Aether* leicht.

Glycolsaurer Baryt. — Löst sich in 7,91 Th. Wasser. SCHULZE.

Glycolsaurer Kalk. $C^4CaH^3O^6 + 3$ Aq. — Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Verliert bei 125° das Krystallwasser und bläht sich über 160° sehr stark auf. Hält 23,09 Proc. CaO (Rechn. 22,95 CaO). Löst sich in 80,8 Th. Wasser von 17°. SCHULZE.

Glycolsaure Bittererde. — Kleine, harte, aus mikroskopischen Nadeln und Blättchen bestehende Körner. Wasserhaltig. SCHULZE.

Glycolsaures Zinkoxyd. $C^4ZnH^3O^6 + 2$ Aq. — Löst sich in 31,6 Th. Wasser von 17°. SCHULZE. Krystallisirt in Nadeln oder mikroskopischen Tafeln. DRECHSEL.

Glycolsaures Bleioxyd. — a. *Normales.* — $C^4PbH^3O^6$. — Das basische Salz „b" wird mit der entsprechenden Menge der freien Säure digerirt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Glänzende, zwei- und eingliedrige Krystalle. (Näheres über Krystallform von NAUMANN: *Ann. Pharm.* 127, 157). Löslich in 31,17 Th. Wasser von 17°. SCHULZE.

			SCHULZE
4 C	24	13,44	13,33
3 H	3	1,68	1,76
5 O	40	22,40	—
PbO	111,6	62,48	62,19
$C^4PbH^3O^6$	178,6	100,00	

b. *Basisches.* PbO, $C^4PbH^3O^6$? — Darstellung s. oben. Krystallinischer, aus sternförmig gruppirten Nadeln zusammengesetzter Niederschlag. Fordert mehr als 10000 Th. kalten Wassers zur Lösung und ist in heissem Wasser nur wenig löslicher. SCHULZE.

Glycolsaures Kupferoxyd. $C^4H^3CuO^6$. — Darstellung s. oben. Blaue oder grüne mikroskopische Prismen. Werden bei 100—135° ohne Gewichtsverlust schmutzig grün. HEINTZ (*Pogg.* 112, 87).

Die in den Mutterlaugen vom Knallquecksilber von CLOËZ (*Compt. rend.* 34, 364) aufgefundene *Homolactinsäure* scheint Glycolsäure gewesen zu sein. Man vergl. auch DESSAIGNES (*Compt. rend.* 38, 44). KOLBE und DRECHSEL (*Ann. Pharm.* 127, 150 und 159) neigen der Ansicht zu, dass es zwei isomere Glycolsäuren gibt.

* Sulfoglycolsäure. $C^4H^4O^2, S^2O^2$. (V. 82.)

L. CARIUS (1862). *Ann. Pharm.* 124, 43; *Chem. Centr.* 1862, 961; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1862, 632.

Monosulfoglycolsäure = $\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}$, CARIUS.

Bildung und Darstellung. Durch Behandlung von chloressigsaurem Kali mit Hydrothion-Schwefelkalium. $C^4ClKH^2O^4 + KS, HS = C^4KH^3O^2, S^2O^2 + KCl$. Man trägt 3 Th. Chloressigsäure vorsichtig in eine ziemlich con-

centrirte wässrige Lösung von 5 Th. Hydrothion-Schwefelkalium ein und erhitzt im langhalsigen Kolben im Oelbade 3—4 Stunden zum Sieden. Das Product löst man in dem dreifachen Volum nicht zu concentrirter Ammoniakflüssigkeit und versetzt mit überschüssiger gesättigter Chlorbaryumlösung. Es scheidet sich sulfoglycolsaurer Baryt aus, und aus dem Filtrat krystallisirt nach mehrtägigem Stehen noch mehr von diesem Salz. Man wäscht mit Ammoniakflüssigkeit bis zur Entfernung des meisten Chlorkaliums, presst darauf zwischen Papier, kocht mit Wasser im offenen Becherglase bis zur Lösung und Austreibung des Ammoniaks und fällt die zuvor filtrirte und verdünnte Lösung mit Bleizucker. Der völlig ausgewaschene Niederschlag des Bleisalzes wird, in Wasser vertheilt, durch Hydrothion zerlegt und das Filtrat bei niederer Temperatur, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, verdunstet.

Eigenschaften. Zähe, beinahe feste, gelbliche, amorphe Masse. Zerfliesst an der Luft.

Zersetzungen. Kann in verdünnter Lösung unverändert gekocht werden, die concentrirte Säure aber färbt sich bei 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Aufblähen und Ausstossung unangenehm riechender Dämpfe. — Löst man in überschüssiger starker Salpetersäure und verdampft zur Trockne, so bleibt ein Rückstand von Oxalsäure und Schwefelsäure. Wird aber mit verdünnter Salpetersäure (2 At. auf 1 At. Sulfoglycolsäure) vorsichtig im Wasserbade verdunstet, so entsteht Essig-Schwefelsäure und nur wenig Oxalsäure und Schwefelsäure. $C^4H^4O^2, S^2O^2 + 6\,O = C^4H^4O^4, S^2O^6$.

Verbindungen. Die Sulfoglycolsäure löst sich sehr leicht in *Wasser* und *Weingeist.*

Sulfoglycolsaures Kali. — Man sättigt die Säure mit kohlensaurem Kali und verdampft in gelinder Wärme. — Büschlig vereinigte, spitze Nadeln. Verändern sich bei 100° nicht. Zerfliessen an feuchter Luft.

Sulfoglycolsaurer Baryt. — Darstellung s. oben. Weisses, amorphes Pulver oder kurze, sternförmig gruppirte, mikroskopische Nadeln. Bei 100° beständig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung erfolgt langsame Zersetzung unter Entwicklung von Hydrothion.

Bei 100° getrocknet			Carius
4 C	24,0	15,26	15,08
3 H	3,0	2,00	1,88
4 O	32,0	20,13	—
2 S	32,0	20,13	20,05
Ba	68,5	42,48	42,94
$C^4BaH^3O^2, S^2O^2$	159,5	100,00	

Sulfoglycolsaures Bleioxyd. — Die freie Säure wird durch Bleizucker nur unvollständig, Kali- und Barytsalz-Lösungen werden vollständig gefällt. Amorpher, käsiger Niederschlag, nach dem Trocknen bei 100° weisses, kreideähnliches Pulver. Löst sich sehr wenig auch in kochendem Wasser, leicht in kalter, verdünnter Salpetersäure und frisch gefällt auch in Essigsäure.

	Bei 100° getrocknet		Carius, Mittel
4 $\bar{C}$	24,0	12,32	12,16
3 H	3,0	1,54	1,63
4 O	32,0	16,45	—
2 S	32,0	16,44	16,57
Pb	103,6	53,25	52,90
$C^4PbH^3O^2, S^2O^2$	194,6	100,00	

Sulfoglycolsaures Silberoxyd. — Weisser, käsiger Niederschlag; im Vacuum getrocknet zartes, weisses Pulver. Unlöslich in Wasser, frisch gefällt leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und in wässrigem Ammoniak. Schwärzt sich im Lichte und zersetzt sich auch bei 100° allmälig unter Bildung von Schwefelsäure. Hält im Mittel 16,24 Proc. S und 54,17 Ag (Rechn. für $C^4AgH^3O^2, S^2O^2$ = 16,08 S und 54,26 Ag). Carius.

* Glycol-Schwefelsäure. $C^4H^6O^4, 2SO^3 = C^4H^4O^2, 2HO, 2SO^3$. (V. 82.)

M. Simpson (1859). *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 725; *Chem. Gaz.* 1859, 298; *Ann. Pharm.* 112, 146; *J. pr. Chem.* 79, 136; *Chem. Centr.* 1859, 834; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 355.

Sulfoglycolsäure, Simpson.

Erhitzt man 1 At. Glycol mit 2 At. Schwefelsäurehydrat auf 150°, verdünnt darauf mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so gibt das Filtrat, nachdem es auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft ist, beim Abkühlen eine weisse feste Masse von *glycol-schwefelsaurem Baryt.* Sie wird zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. — Etwas zerfliesslich. Zersetzt sich schon bei 100°. Löst sich leicht in Wasser, ist aber fast unlöslich in absolutem Weingeist und Vinäther. Simpson.

			Simpson
4 C	24,0	11,45	10,71
5 H	5,0	2,40	2,79
3 O	24,0	11,49	—
2 SO^3	80,0	38,15	38,09
BaO	76,5	36,51	36,50
$C^4BaH^5O^4, 2SO^3$	209,5	100,00	

* Glycol-Vinester. $C^8H^8O^6 = C^4H^5O, C^4H^3O^5$. (V. 82.)

Heintz (1861). *Pogg.* 114, 440; *J. pr. Chem.* 85, 203. — *Ann. Pharm.* 123, 326.

Glycolsäure-Aethyläther.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Chloressigvinester mit etwas mehr als 1 Atom glycolsaurem Natron auf 130—150°. — 2. Beim Erhitzen von Chloressigvinester mit trocknem essigsaurem Natron und Weingeist. $C^4H^5O, C^4ClH^2O^3 + NaO, C^4H^3O^3 + C^4H^5O, HO = C^4H^5O, C^4H^3O^5 + C^4H^5O, C^4H^3O^3 + NaCl$.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 155°.

			Heintz
8 C	48	46,15	45,21
8 H	8	7,69	7,34
6 O	48	46,16	47,45
$C^4H^5O, C^4H^3O^5$	104	100,00	

Zersetzungen. Wässriges *Ammoniak* verwandelt in Glycolamid und Weingeist. — Beim Kochen mit wässrigen *Alkalien* und alkalischen Erden entsteht glycolsaures Salz.

Verbindungen. Löst sich unzersetzt in *Wasser*. HEINTZ.

* Sulfoglycol-Vinester. $C^4H^5O, C^4H^3S^2O^3$. (V. 82.)

L. CARIUS (1862). *Ann. Pharm.* 124, 51; *Chem. Centr.* 1862, 961.

Monosulfoglycolsaures Aethyl = $\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\C^4H^5,H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2,\end{matrix}$ CARIUS.

Bildung und Darstellung. Man kocht ziemlich entwässerte Sulfoglycolsäure 1—2 Stunden mit ihrem mehrfachen Gewicht wasserfreiem Weingeist, zweckmässig unter Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salzsäure, fügt darauf Wasser hinzu, wäscht den abgeschiedenen Ester mit kaltem Wasser und trocknet ihn unter der Luftpumpe.

Eigenschaften. Gelbliches Oel. Riecht schwach, beim Erwärmen an Mercaptan erinnernd.

			CARIUS
8 C	48	39,99	40,04
8 H	8	6,67	6,50
4 O	32	26,67	—
2 S	32	26,67	26,48
$C^4H^5O, C^4H^3S^2O^3$	120	100,00	

Zersetzungen. Kann nicht destillirt werden, sondern zerfällt bei 200° unter Bildung von viel Schwefelvinafer. — Bei Behandlung mit *Salpetersäure* entstehen Oxalsäure und Essig-Schwefelsäure. — Weingeistiges *Kali* zersetzt leicht; es entstehen neben sulfoglycolsaurem Kali auch Schwefelkalium und wahrscheinlich glycolsaures Kali. CARIUS.

* Glycolinsäure. $C^4H^4O^2, O^6$. (V. 82.)

S. FRIEDLÄNDER (1864). *J. pr. Chem.* 93, 65.

Bildung. Beim Einwirken von Natriumamalgam auf weingeistigen Oxalvinester.

Darstellung. Man versetzt eine Lösung von Oxalvinester in der dreifachen Menge absoluten Weingeists so lange unter Schütteln und zeitweiligem Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser in kleinen Antheilen mit Natriumamalgam, bis die immer dickflüssiger werdende Mischung zuletzt das Ansehen einer festen grauen Salbe hat. Nach 24 Stunden behandelt man die Masse mit Vinäther und schüttelt dann das Gemisch mit etwas Wasser. Es scheidet sich ein grauer, schmieriger Niederschlag aus. Er wird mit wenig Wasser ausgezogen, wobei hauptsächlich oxalsaures Natron zurückbleibt, und aus der Lösung durch Weingeist ein grosser Theil des vorhandenen kohlensauren Natrons gefällt. Nach dem Eindampfen im Wasserbade krystallisirt ein Gemenge von oxalsaurem und kohlensaurem Natron, und der Rest des letzteren wird durch Verdampfen bis zur Krystallhaut und abermaliges Versetzen mit Weingeist entfernt. Das Filtrat liefert jetzt bei weiterem Verdunsten Krystallisationen von *glycolinsaurem Natron*, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 90proc. Weingeist reinigt. Dieses wird in möglichst concentrirter weingeistiger Lösung durch absolut weingeistige Oxalsäure zersetzt und das Filtrat vom oxalsauren Natron, nachdem es durch wiederholtes Eindampfen zur Trockne und Wiederaufnehmen in absolutem Weingeist von einem Rest des Natronsalzes befreit ist, über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

Eigenschaften. Strahlig krystallinische Masse. Zerfliesst an der Luft. Schmilzt beim Erwärmen und verwandelt sich nach längerem Trocknen bei 100° unter Verlust von 47,05—47,30 Proc. Krystallwasser in eine zähe, durchsichtige, etwas gelbliche, amorphe Masse. Schmeckt stark sauer.

	Bei 100° getrocknet		Friedländer, Mittel
4 C	24	26,09	26,04
4 H	4	4,35	4,58
8 O	64	69,56	—
$C^4H^4O^8$	92	100,00	

	Krystallisirt		Friedländer, Mittel
$C^4H^4O^8$	92	53,18	—
9 HO	81	46,82	47,18
$C^4H^4O^8 + 9\,HO$	173	100,00	

Zersetzungen. Vitriolöl zersetzt die Glycolinsäure erst über 100°. Verdünnte *Salpetersäure* verwandelt sie beim Kochen ohne bemerkbare Gasentwicklung in Oxalsäure.

Verbindungen. Die Glycolinsäure löst sich sehr leicht in *Wasser* und *Weingeist.*

Glycolinsaures Kali. $C^4H^3KO^8 + 2\,Aq.$ — Durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. Zerfliessliche Krusten. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert bei 100° 12,25 HO und hält 36,4 Proc. KO (Rechn. 12,14 HO und 36,25 KO).

Glycolinsaures Natron. — (Darst. s. oben.) Durchsichtige, sternförmig gruppirte, zwei- und eingliedrige Nadeln. Luftbeständig. Verlieren bei 100° 13,27 — 13,42 Proc. Krystallwasser. Schmelzen bei 150° zu einer glasigen Masse. 1 Th. Wasser löst bei 18° 1,5 Th. des krystallisirten und 1,3 Th. des wasserfreien Salzes. Absoluter Weingeist löst nicht.

	Getrocknet		Friedländer, Mittel
4 C	24	21,05	21,16
3 H	3	2,63	3,28
8 O	64	56,15	—
Na	23	20,17	20,15
$C^4H^3NaO^8$	114	100,00	

	Krystallisirt		Friedländer, Mittel
$C^4H^3NaO^8$	114	86,37	—
2 HO	18	13,63	13,35
$C^4H^3NaO^8 + 2\,HO$	132	100,00	

Glycolinsaurer Baryt. $C^4H^3BaO^8$. — Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung von kohlensaurem Baryt in freier Säure als weisses, wasserfreies Krystallpulver aus. Hält 47,94 Proc. BaO (Rechn. 47,96 BaO).

Glycolinsaurer Kalk. $C^4H^3CaO^8 + 14\,Aq.$ — Durchsichtige, seideglänzende Nadeln. Halten 25,37 Proc. CaO und 53,81 HO (Rechn. 25,22 CaO und 53,16 HO).

Glycolinsaure Bittererde. — Sternförmig gruppirte, wasserhaltige Nadeln, die zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse austrocknen.

Glycolinsaures Kupferoxyd. — Blaugrüne, sternförmig gruppirte Nadeln, die zu einer grünen, amorphen, zerfliesslichen Masse austrocknen. Das krystallisirte Salz hält 22,84 Proc. HO (Rechn. für $C^4H^3CuO^8 + 4 Aq$ = 22,68 HO). Das wasserfreie Salz hält 19,59 Proc. C, 2,80 H und 32,31 CuO (Rechn. für $C^4H^3CuO^8$ = 19,56 C, 2,43 H und 32,36 CuO).

Glycolinsaures Silberoxyd. $C^4H^3AgO^8$. — Aus einer verdünnten, gemischten, wässrigen Lösung von glycolinsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd schiessen beim freiwilligen Verdunsten ein- und eingliedrige, wasserfreie Krystalle an, die auf dem Platinblech schon bei geringer Erwärmung schmelzen und unter leichtem Aufblähen verbrennen. Halten 12,01 Proc. C, 1,53 H und 54,32 Ag (Rechn. 12,06 C, 1,51 H und 54,27 Ag). FRIEDLÄNDER.

Borkern C^4BH^5.

* Bortriäthyl. $C^4(C^4H^5)^2BH^3, H^2 = (C^4H^5)^3B$. (V. 82.)

FRANKLAND (1862). *Ann. Pharm.* 124, 129; *Chem. Centr.* 1863, 1.

Boräthyl. Boric ethide, FRANKLAND.

Bildung und Darstellung. Versetzt man Drittel-Borvinester in einem geräumigen Kolben vorsichtig mit Zinkäthyl, indem man vor jedem neuen Zusatz des letztern die Wiederausgleichung der vorher eingetretenen Temperaturerhöhung abwartet, und so lange, bis keine Wärmeentwicklung mehr stattfindet, und destillirt darauf aus einem Oelbade, so geht zwischen 94—140° eine farblose Flüssigkeit über, während der Rückstand beim Erkalten zu einer grosskrystallinischen Masse von Zinkäthyl und Aethyloxyd-Zinkoxyd erstarrt. Das Destillat wird rectificirt und der bei 95° übergehende Antheil gesondert aufgefangen.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,6961 spec. Gew. bei 23°. Kocht bei 95°. Dampfdichte 3,4006. Riecht stark. Der Dampf reizt die Schleimhäute und bewirkt Thränen der Augen.

			FRANKLAND, Mittel		Maass	Dichte
12 C	72	73,55	73,15	C-Dampf	12	4,9920
15 H	15	15,42	15,61	H-Gas	15	1,0395
B	10,9	11,03	11,08	B-Dampf	1	0,7532
$(C^4H^5)^3B$	97,9	100,00		Bortriäthyl-Dampf	2	6,7847
					1	3,3923

Zersetzungen. 1. Entzündet sich an der *Luft* und brennt mit grüner, etwas russender Flamme. Bei unvollständigem Luftzutritt entsteht Bortriäthyl-Oxyd. Beim Zusammentreffen mit reinem Sauerstoffgas erfolgt Explosion. — 2. Beim Erhitzen mit starker *Salzsäure* auf 99° wird Aethylwasserstoff entwickelt und wahrscheinlich Borchlorbiäthyl = $(C^4H^5)^2ClB$ gebildet. $(C^4H^5)^3B + HCl = (C^4H^5)^2ClB + C^4H^6$. —

Beim Kochen mit *Wasser* findet eine ähnliche Zersetzung, aber äusserst langsam, Statt. — Concentrirte *Salpetersäure* zersetzt unter Bildung von Borsäure.

Verbindungen. Verbindet sich mit *Sauerstoff* und *Ammoniak.*

Bortriäthyl-Oxyd. — Lässt man zu in einer Flasche befindlichem Bortriäthyl erst trockne Luft, zuletzt trocknes Sauerstoffgas treten und rectificirt das entstandene Product im Vacuum, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck bei 125° siedet, aber dabei zum Theil zersetzt wird.

			Frankland, Mittel
12 C	72	55,42	54,81
15 H	15	11,54	11,59
4 O	32	24,65	—
B	10,9	8,39	—
$(C^4H^5)^3BO^4$	129,8	100,00	

Das Bortriäthyloxyd (Diethylate of boric dioxyethide $= B\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\ O\\ O\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$, Frankland) zersetzt sich mit Wasser augenblicklich in Weingeist und *Boräthyloxydhydrat.* $(C^4H^5)^3BO^4 + 4HO = 2C^4H^6O^2 + (C^4H^5)BO^2, 2HO$. Um letzteres rein zu erhalten, schüttelt man die wässrige Lösung mit Vinäther, verdunstet die abgehobene Aetherschicht im trocknen Kohlensäurestrome und sublimirt die zurückbleibende weisse, sehr flüchtige Krystallmasse in demselben Gase durch gelindes Erwärmen. — Farblose Blätter von angenehm ätherischem Geruch und sehr süssem Geschmack. Sublimiren schon bei 40°, schmelzen bei etwas höherer Temperatur und sieden bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Halten 32,78 Proc. C, 9,43 H und 14,66 B (Rechn. für $(C^4H^5)BO^2, 2HO$ = 32,47 C, 9,47 H und 14,75 B).

Bortriäthyl-Ammoniak. $(C^4H^5)^3B, NH^3$. — Man leitet zu Bortriäthyl, welches sich in einer mit Stickstoff gefüllten Flasche befindet, so lange trocknes Ammoniakgas, als dasselbe noch verschluckt wird, erwärmt das entstandene Product zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks und stellt es einige Zeit über Schwefelsäure in's Vacuum. — Oelige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und geröthetes Lackmus stark bläuend. — Säuren machen daraus Bortriäthyl frei, nur Kohlensäure ist ohne Einwirkung. Hält 61,43 Proc. C und 15,43 H (Rechn. 62,66 C und 15,66 H). Frankland.

Phosphorkern C^4PH^5.

* Triäthylphosphin. $C^4(C^4H^5)^2PH^3, H^2 = (C^4H^5)^3P$. (V. 82.)

Cahours und Hofmann (1855). *Compt. rend.* 41, 831; *Chem. Centr.* 1855, 884. — *Compt. rend.* 43, 1092; *Chem. Centr.* 1857, 76. — *Ann. Pharm.* 104, 1; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 5; *Phil. Trans.* 1857, 575; *Chem. Centr.* 1858, 1; *Chem. Gaz.* 1857, 375.

Cahours. *Compt. rend.* 49, 87; *Chim. pure* 1, 499; *Ann. Pharm.* 112, 228 und 122, 329; *J. pr. Chem.* 79, 8.

Hofmann. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 2; *Chem. Soc. Qu. J.* 13, 289.

Triphosphoäthylamin.

Bildung. 1. Bei Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Zinkäthyl entsteht Chlorzink-Triäthylphosphin, aus welchem durch Destillation mit wässrigem Kali das Triäthylphosphin abgeschieden wird. $3\,C^4H^5Zn + PCl^3 = (ZnCl)^3, (C^4H^5)^3P$. — $(ZnCl)^3, (C^4H^5)^3P + 6\,KO = (C^4H^5)^3P + 3\,KCl + 3\,(KO, ZnO)$. CAHOURS und HOFMANN. — 2. Bei Behandlung von Phosphornatrium mit Jodvinafer. BERLÉ (*J. pr. Chem.* 66, 73; *Ann. Pharm.* 97, 334). CAHOURS. — 3. Erhitzt man krystallinisches Phosphorzink mit Jodvinafer im zugeschmolzenen Rohr auf 170 bis 180°, so wird Jodzink-Jodquadriäthylphosphonium gebildet, welches bei der Destillation mit Kalihydrat Triäthylphosphin liefert. CAHOURS. — 4. Werden Zink und Phosphor mit trocknem Jodvinafer im geschlossenen Rohr auf 150—160° erhitzt, so entsteht neben Zinkäthyl ein Gemenge von Jodzink-Hydriodtriäthylphosphin, Jodquadriäthylphosphonium und Triäthylphosphin-Jodzink, welches beim Destilliren mit Kali Triäthylphosphin entwickelt. HOFMANN.

Darstellung. Man verbindet eine tubulirte Retorte mit einer Vorlage, diese weiter mit einem im Winkel von 70° gebogenen und mit dem Knie nach unten gerichteten weiten Glasrohr, welches endlich durch eine geräumige, als Kohlensäurereservoir dienende Flasche mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparate in Verbindung gesetzt wird. Das Knie des Glasrohrs wird durch etwas Dreifach-Chlorphosphor gesperrt. Sobald die Luft aus dem ganzen, gut schliessenden Apparat durch Kohlensäure verdrängt ist, wird eine mit Caoutchoucverschluss versehene Ableitungsröhre des Reservoirs geöffnet, um der fortentwickelten Kohlensäure einen seitlichen Ausweg zu gestatten. Alsdann füllt man mit der erforderlichen Vorsicht die Retorte bis zu einem Drittel mit einer vinätherischen Lösung von Zinkäthyl und befestigt hierauf im Tubulus derselben einen mit Glashahn und Glasstöpsel versehenen Tropfapparat, welcher Dreifach-Chlorphosphor enthält. Der Zufluss des letzteren zum Zinkäthyl darf nur ein sehr langsamer und tropfenweiser sein, auch müssen Retorte und Vorlage gut gekühlt werden. Nach Beendigung der Einwirkung finden sich in der Retorte, der Vorlage, dem Knierohre und bisweilen auch noch im Kohlensäurereservoir zwei Flüssigkeitsschichten, eine obere farblose, sehr bewegliche, aus Dreifach-Chlorphosphor und Vinäther bestehende, welche man abgiesst, und eine untere blassstrohgelbe, dickflüssige, trübe, beim Erkalten in der Regel erstarrende, welche Triäthylphosphin-Chlorzink ist. Man vermischt sie mit etwas Wasser, zersetzt sie darauf in der mit Wasserstoff gefüllten Retorte durch langsam einfliessende starke Kalilauge und destillirt dann im mässigen Wasserstoffstrome unter guter Abkühlung. Das mit den Wasserdämpfen übergehende und in der Vorlage sich verdichtende Triäthylphosphin wird mittelst eines Scheidetrichters vom specifisch schwereren Wasser getrennt, über festem Kalihydrat getrocknet und im trocknen Wasserstoffstrome rectificirt. CAHOURS und HOFMANN. HOFMANN.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, äusserst bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 0,812 spec. Gew. bei 15°,5. Kocht unter 0,744 Meter Druck bei 127°,5. Bläut geröthetes Lackmus nicht. Riecht durchdringend, betäubend, aber nicht widerwärtig und im verdünnten Zustande sogar angenehm nach Hyacinthen. Längeres Arbeiten damit bewirkt Kopfweh und Schlaflosigkeit. CAHOURS und HOFMANN.

			Cahours und Hofmann
12 C	72	61,01	60,00
15 H	15	12,71	12,68
P	31	26,28	—
$(C^4H^5)^3P$	118	100,00	

Das Triäthylphosphin nimmt an der Luft ungemein begierig *Sauerstoff* auf unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd. In Sauerstoffgas kann Entzündung erfolgen. Ein Gemenge von Sauerstoffgas und Triäthylphosphindampf explodirt mit Heftigkeit. In *Chlorgas* entzündet sich jeder einfallende Tropfen unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Salzsäure und Fünffach-Chlorphosphor. Auch beim Zusammentreffen mit *Jod* und *Brom*, die unter beträchtlicher Wärmeentwicklung gebunden werden, kann Entzündung stattfinden. Mit *Schwefel* und *Selen* vereinigt sich die Base direct zu krystallinischen Massen. In *Cyangas* erstarrt sie zu einem braunen Harze. Cahours und Hofmann.

Das Triäthylphosphin ist völlig unlöslich in Wasser, aber in jedem Verhältniss in *Weingeist* und *Vinäther* löslich. — Es verbindet sich mit den *Säuren* langsam, aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu meistens krystallisirbaren, aber ungemein löslichen und zerfliesslichen *Salzen*. Cahours und Hofmann.

Zweifach-Bromvine und der isomere *Bibromvinafer* vereinigen sich mit 1 Atom Triäthylphosphin zu Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium und mit 2 Atomen zu Brom-Vinesexiäthylbiphosphonium (s. diese). *Zweifach-Chlorvine* und *Bichlorvinafer* erzeugen damit entsprechende Verbindungen. *Zweifach-Jodvine* dagegen verhält sich anders. Beim Zusammentreffen mit trocknem Triäthylphosphin entstehen, meistens mit Explosion, Jod-Triäthylphosphin und Vinegas, und bei Gegenwart von Weingeist erhält man eine fast ausschliesslich aus Hydriod-Triäthylphosphin bestehende Krystallmasse. Erhitzt man Triäthylphosphin mit *Chloressigvinester*, dem man zur Mässigung der Einwirkung sein gleiches Maass Vinäther zugesetzt hat, so entsteht eine klebrige Masse, welche auf Zusatz von Zweifach-Chlorplatin krystallisirendes *Chlorplatin-Chlortriäthyläthyloxyacetylphosphonium* = $(C^4H^5)^3C^4H^2(C^4H^5)O^4PCl, PtCl^2$ liefert. Das hieraus mittelst Hydrothion darstellbare Chlorsalz gibt bei Behandlung mit Silberoxyd nicht das entsprechende Oxydhydrat, sondern einen krystallinischen, neutral reagirenden Körper $C^{16}PH^{17}O^4$. Hofmann (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 525). — Mit *Senföl* verbindet sich das Triäthylphosphin zu Allyltriäthylsulfocarbophosphamid, mit *Schwefelcyanphenyl* zu Phenyltriäthylsulfocarbophosphamid. Dagegen werden *Schwefelcyan-Formafer*, *-Vinafer* und *-Mylafer*, sowie Schwefelcyanvine nicht direct gebunden, sondern es entsteht Schwefel-Triäthylphosphin. Hofmann (*Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 36 und 151).

Schwefelkohlenstoff-Triäthylphosphin. $(C^4H^5)^3P, 2\,CS^2$. — Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich mit Heftigkeit zu einer rothen Krystallmasse. Bringt man sie in weingeistiger oder vinätherischer Lösung zusammen, so scheiden sich augenblicklich

rothe Krystallblättchen ab, die man aus Weingeist umkrystallisirt und über Schwefelsäure trocknet. Tiefrothe, bei 90° schmelzende, bei 100° verdampfende, zwei- und eingliedrige Prismen. (Näheres von Sella über Krystallf. u. opt. Verh. s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 28).

			Hofmann
14 C	84	43,30	43,64
15 H	15	7,73	7,79
P	31	15,98	—
4 S	64	32,99	32,72
$(C^4H^5)^3P, 2CS^2$	194	100,00	

Erhitzt man Schwefelkohlenstoff-Triäthylphosphin mit *Wasser* im geschlossenen Rohr einige Tage auf 100°, so wird es unter Bildung von Schwefel-Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumhydrat und Schwefelkohlenstoff zerlegt, welcher letztere sich mit dem Wasser zum Theil weiter in Kohlensäure und Hydrothion umsetzt. $4((C^4H^5)^3P, 2CS^2) + 4HO = 2(C^4H^5)^3PS^2 + (C^4H^5)^3PO^2 + (C^2H^3)(C^4H^5)^3PO, HO + 6CS^2$. Eine ähnliche Veränderung findet allmälig beim Aufbewahren in feuchter Luft Statt. — Kocht man die weingeistige Lösung mit *Silberoxyd* oder *salpetersaurem Silberoxyd*, so entsteht Schwefel-Triäthylphosphin neben Silber, Schwefelsilber und Kohlensäure. $(C^4H^5)^3P, 2CS^2 + 4AgO = (C^4H^5)^3PS^2 + 2AgS + 2Ag + 2CO^2$. Hofmann.

Das Schwefelkohlenstoff-Triäthylphosphin löst sich in starker *Salzsäure*, wird aber durch Kali oder Ammoniak unverändert wieder gefällt. — Die saure Lösung gibt mit *Dreifach-Chlorgold*, sowie mit *Zweifach-Chlorplatin* gelbe, amorphe, in Weingeist und Vinäther unlösliche, beim Trocknen unter Salzsäure-Entwicklung missfarbig werdende Doppelsalze. Das *Platinsalz* = $(C^4H^5)^3P, 2CS^2, HCl, PtCl^2$ hielt 25,95 Proc. Pt und 25,37—26,04 Cl (Rechn. 24,66 Pt und 26,61 Cl). Hofmann.

Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff werden von Hofmann als vorzügliche gegenseitige Reagentien empfohlen.

Jodzink-Hydriod-Triäthylphosphin. $(C^4H^5)^3P, HJ, ZnJ$. — Das bei mehrstündigem Erhitzen von Zink und Phosphor mit trocknem Jodvinafer auf 150—160° entstehende Product gibt mit warmem Wasser eine Lösung, welche beim Verdunsten ein nach dem Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet (s. oben). Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Weingeist erhält man grosse, weisse Krystalle, die mit Kali schon in der Kälte Triäthylphosphin entwickeln. Hofmann. — Erhitzt man krystallinisches Phosphorzink mit Jodvinafer längere Zeit auf 170—180° und erschöpft den Röhreninhalt dann mit Weingeist, so krystallisirt bei sehr langsamem Verdunsten ausser Jodquadriäthylphosphonium-Jodzink auch Jodzink-Hydriodtriäthylphosphin in schönen Tafeln. Cahours.

			Hofmann	Cahours
12 C	72	17,75	17,85	17,48
16 H	16	3,95	3,94	4,07
P	31	7,65	—	—
2 J	254	62,64	62,52	62,39
Zn	32,5	8,01	—	—
$(C^4H^5)^3P, HJ, ZnJ$	405,5	100,00		

Chlorplatin-salzsaures Triäthylphosphin. $(C^4H^5)^3P, HCl, PtCl^2$. — Krystallinisch. Schmilzt schon im Wasserbade unter Zersetzung. Ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Weingeist und Vinäther unlöslich. Hält 32,96 Proc. Cl und 30,59 Pt (Rechn. 32,85 Cl und 30,44 Pt). Cahours und Hofmann.

* Triäthylphosphinoxyd. $C^4(C^4H^5)^2PH^3, H^2O^2 = (C^4H^5)^3P, O^2$. (V. 82.)

Cahours und Hofmann (1857). *Ann. Pharm.* 104, 18; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 5; *Phil. Trans.* 1857, 575; *Chem. Centr.* 1858, 1.

Hofmann. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 7.

Pebal. *Ann. Pharm.* 120, 194.

Bildung und Darstellung. 1. Aus Triäthylphosphin durch directe Vereinigung mit freiem Sauerstoff, oder durch Kochen mit mässig concentrirter Salpetersäure oder durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd, Silberoxyd und ähnlichen Körpern. Cahours und Hofmann. — Man unterwirft die bei der Darstellung des Triäthylphosphins nach der Zersetzung der Chlorzink-Verbindung mit Kali bleibenden Rückstände der Destillation. Ein Theil des vorhandenen Triäthylphosphinoxyds geht mit den Wasserdämpfen über, der Rest folgt bei der späteren trocknen Destillation des Salzkuchens als wasserfreie Flüssigkeit nach. Das Destillat, eine wässrige Lösung von Triäthylphosphinoxyd wird mit oder ohne Zusatz von Salzsäure im Wasserbade möglichst concentrirt und dann durch Eintragen von festem Kalihydrat das Oxyd als aufschwimmende Oelschicht abgeschieden. Um es zu trocknen, lässt man 24 Stunden mit festem Kalihydrat in Berührung und destillirt nochmals, wobei man die zuerst sich verflüchtigenden, etwas Triäthylphosphin haltenden Antheile vorabnimmt, bis das Uebergehende erstarrt. Hofmann. — 2. Aus Quadriäthylphosphoniumoxydhydrat durch trockne Destillation. Anfangs geht Wasser über, dann entweicht unter starkem Aufschäumen Aethylwasserstoff, endlich folgt bei 200° dickflüssiges, wasserhaltiges, erst gegen Ende der Operation im Retortenhalse krystallinisch erstarrendes Triäthylphosphinoxyd. Cahours und Hofmann. — 3. Aus krystallisirtem Chlorzink-Chlorquadriäthylphosphonium bei Einwirkung von festem Kalihydrat und wenig Wasser. Es sammelt sich auf der concentrirten Kalilauge ein Oel, welches nach Triäthylphosphin riecht und bei der Destillation Triäthylphosphinoxyd liefert. Pebal. (Das Oel ist wohl Quadriäthylphosphoniumhydrat und die Entstehung des Oxyds fällt mit der unter „2" angeführten zusammen. Hus.). — 4. Aus Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat beim Erhitzen. $(C^4H^5O^2), (C^4H^5)^3PO, HO = (C^4H^5)^3P, O^2 + C^4H^4 + 2HO$. Hofmann (*Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 166).

Eigenschaften. Feine, weisse, oft mehrere Zoll lange Nadeln. Schmilzt bei 44° und erstarrt bei gleicher Temperatur, Hofmann. Schmilzt bei 52°,9 und erstarrt wieder bei 42°, Pebal. Siedet bei 240°. Dampfdichte 4,60. Hofmann. Löst sich in jedem Verhältniss

in Wasser und Weingeist, scheidet sich aber beim Verdampfen stets als Flüssigkeit aus, die erst erstarrt, wenn jede Spur des Lösungsmittels entfernt ist. Auch Vinäther fällt aus weingeistiger Lösung als Flüssigkeit. CAHOURS und HOFMANN. HOFMANN.

			HOFMANN	PEBAL		Maass	Dichte
12 C	72	53,73	53,70	53,58	C-Dampf	12	4,9920
15 H	15	11,20	11,41	11,13	H-Gas	15	1,0395
P	31	23,13	—	—	P-Dampf	1/2	2,1769
2 O	16	11,94	—	—	O-Gas	1	1,1093
$(C^4H^5)^3P,O^2$	134	100,00			Triäthylphosphin-	2	9,3177
					oxyd-Dampf	1	4,6588

Zersetzungen. Behandelt man Triäthylphosphinoxyd mit Hydriod- oder Hydrobromsäure, so entstehen unter Bildung von Wasser *Jod-Triäthylphosphin* = $(C^4H^5)^3P, J^2$ resp. *Brom-Triäthylphosphin* = $(C^4H^5)^3P, Br^2$. Beides sind Flüssigkeiten, die im Exsiccator allmälig erstarren, dann bei 100° schmelzen und sich zu verflüchtigen anfangen. Sie können auch durch Einwirkung von Jod resp. Brom auf wässriges oder weingeistiges Triäthylphosphin dargestellt werden, sind aber kaum rein zu erkalten.

Verbindungen. Triäthylphosphinoxychlorid. $(C^4H^5)^3P,O^2+(C^4H^5)^3P,Cl^2$. — Leitet man trocknes Salzsäuregas über geschmolzenes Triäthylphosphinoxyd, so bilden sich glänzende Krystalle, die im Ueberschuss der Salzsäure wieder verschwinden. Erwärmt man später, um den Ueberschuss dieser Säure zu entfernen, so bleibt eine höchst zerfliessliche, in Weingeist lösliche, in Vinäther unlösliche Krystallmasse. Hält 19,35—20,72 Proc. Cl (Rechn. 21,98 Cl). Zweifach Chlorplatin bildet damit Triäthylphosphinoxyd-Chlorplatin und Jodzink gibt Triäthylphosphinoxyd-Jodzink und nur in seltenen Fällen Triäthylphosphinoxychlorid-Jodzink. HOFMANN.

Triäthylphosphinoxyd-Jodzink. $(C^4H^5)^3P, O^2, ZnJ$. — Scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von Triäthylphosphinoxyd und Jodzink als krystallinischer Niederschlag oder als allmälig krystallinisch erstarrendes Oel aus und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Zwei- und eingliedrige, auf der Oberfläche fettglänzende, auf dem Bruch glasglänzende Krystalle. (Näheres von SELLA über Krystallform und optisches Verhalten s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 12 HOFMANN.

			HOFMANN
12 C	72	24,53	24,47
15 H	15	5,12	5,25
P	31	10,56	—
2 O	16	5,45	—
J	127	43,26	43,33
Zn	32,5	11,08	—
$(C^4H^5)^3P,O^2,ZnJ$	293,5	100,00	

Triäthylphosphinoxychlorid-Jodzink. $(C^4H^5)^3P,O^2,ZnJ+(C^4H^5)^3P,Cl^2,ZnJ$. — Bildung s. Triäthylphosphinoxychlorid. Durchsichtige, farblose, in Wasser und Weingeist lösliche Oktaëder. Halten 50,74 Proc. Cl+J (Rechn. 50,62 Cl+J). HOFMANN.

Triäthylphosphinoxyd-Chlorzinn. — Einfach-Chlorzin bildet mit dem Oxyd eine ölige, nicht krystallisirt zu erhaltende Verbindung. HOFMANN.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Triäthylphosphinoxyd. $3((C^4H^5)^3PO^2) + 2(CuO, SO^3)$. — Trägt man in erhitztes Triäthylphosphinoxyd krystallisirten Kupfervitriol ein, so löst sich dieser zum Theil mit tief grüner Farbe, während ein anderer Theil als basisches Salz abgeschieden wird. Die grüne Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser blau und setzt im Vacuum über Schwefelsäure vierseitige grüne Prismen ab, die man zwischen Fliesspapier presst und im Exsiccator trocknet. Sie zerfliessen an feuchter Luft unter Bildung feiner Nadeln von Triäthylphosphinoxyd. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt reiner Kupfervitriol. PEBAL.

			PEBAL
36 C	216	38,47	38,86
45 H	45	8,02	8,09
3 P	93	16,57	—
2 S	32	5,70	5,46
14 O	112	19,95	—
2 Cu	63,4	11,29	10,43
$3((C^4H^5)^3PO^2)+2(CuO,SO^3)$	561,4	100,00	

Triäthylphosphinoxyd-Chlorgold. — Dreifach-Chlorgold fällt aus der concentrirten Lösung des Triäthylphosphinoxyds ein tiefgelbes Oel, das nur schwierig krystallinisch erstarrt und in Wasser und Weingeist löslich ist. HOFMANN.

Triäthylphosphinoxychlorid-Chlorplatin. $3((C^4H^5)^3 PO^2) + (C^4H^5)^3 PCl^2 + 2 PtCl^2$. — Scheidet sich sofort krystallinisch ab, wenn man trocknes Triäthylphosphinoxyd mit einer gesättigten absoluten weigeistigen Lösung von Zweifach-Chlorplatin versetzt. Man krystallisirt aus Weingeist. Sechsseitige, oft sehr grosse Tafeln des zwei- und eingliedrigen Systems. (Näheres über Krystallform und optisches Verhalten von SELLA s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 17). Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Vinäther. HOFMANN.

			HOFMANN
48 C	288	30,95	30,17
60 H	60	6,45	6,73
4 P	124	13,33	—
6 O	48	5,16	—
6 Cl	213	22,90	22,93
2 Pt	197,4	21,21	21,06
$3((C^4H^5)^3PO^2)+(C^4H^5)^3PCl^2+2PtCl^2$	930,4	100,00	

* Schwefel-Triäthylphosphin. $C^4(C^4H^5)^2PH^3, H^2S^2 = (C^4H^5)^3P, S^2$. (V. 82.)

CAHOURS und HOFMANN (1857). *Ann. Pharm.* 104, 23; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 5; *Phil. Trans.* 1857, 575; *Chem. Centr.* 1858, 1.

HOFMANN. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 21.

Triäthylphosphinsulfid, CAHOURS und HOFMANN.

Bildung. 1. Durch directe Vereinigung von Triäthylphosphin mit Schwefel. Wirft man ein Stück Schwefel auf Triäthylphosphin, so schmilzt es zu einer Kugel, die einige Zeit auf der Flüssigkeit tanzt und endlich verschwindet. Die entstandene Verbindung erstarrt beim Erkalten krystallinisch. CAHOURS und HOFMANN. — 2. Durch Destillation von Triäthylphosphin mit Zinnober. CAHOURS und HOFMANN. — 3. Bei der Einwirkung von Triäthylphosphin auf den Zweifach-Schwefelstickstoff von FORDOS und GÉLIS. HOFMANN. — 4. Bei der Zersetzung von Schwefelkohlenstoff-Triäthylphosphin (s. dieses) durch Wasser oder Silberoxyd. HOFMANN. — 5. Vinemercaptan und Triäthylphosphin, welche bei Ausschluss der Luft nicht auf einander wirken, geben bei Luftzutritt Schwefel-Triäthylphosphin und Weingeist. Obgleich hier ohne Zweifel durch den atmosphärischen Sauerstoff intermediär Triäthylphosphinoxyd gebildet wird ($(C^4H^5)^3PO^2 + C^4H^4, 2HS = (C^4H^5)3PS^2 + C^4H^4, 2HO$), so entsteht doch bei directem Zusammenbringen des Oxyds mit Vinemercaptan keine Spur von Schwefel-Triäthylphosphin. HOFMANN.

Darstellung. Man trägt in eine verdünnte vinätherische Lösung von Triäthylphosphin allmälig Schwefelblumen ein, bis diese nicht mehr verschwinden, verdunstet den Aether und behandelt das zurückbleibende Gemenge von Schwefel-Triäthylphosphin und Schwefel mit kochendem Wasser. Beim Erkalten schiessen blendend weisse Krystalle an. CAHOURS und HOFMANN.

Eigenschaften. Weisse, sehr biegsame, sechsseitige Prismen des des drei- und einaxigen Systems mit meistens sehr schlecht ausgebildeten Enden. Näheres über Krystallform und optisches Verhalten von SELLA s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 22. Sie schmelzen bei 94°, erstarren wieder bei 88°, verflüchtigen sich über 100° unter Ausstossung weisser Dämpfe und Vebreitung eines unangenehmen schwefligen Geruchs. Sie wirken nicht auf Pflanzenfarben. CAHOURS und HOFMANN.

			HOFMANN	CAHOURS u. HOFMANN
12 C	72	48,00	47,76	—
15 H	15	10,00	9,91	—
P	31	20,67	—	—
2 S	32	21,33	—	21,74
$(C^4H^5)^3PS^2$	150	100,00		

Zersetzungen. Natrium scheidet unter Bildung von Schwefelnatrium Triäthylphosphin ab. CAHOURS und HOFMANN. — *Quecksilberoxyd, essigsaures Blei* und *salpetersaures Silber* wirken nicht auf die wässrige Lösung, zersetzen aber die weingeistige Lösung unter Bildung von Schwefelmetall und Triäthylphosphin resp. Triäthylphosphinsalz. CAHOURS und HOFMANN.

Verbindungen. Löst sich schwer in kaltem *Wasser*, noch schwerer in kalihaltigem, reichlich dagegen in kochendem Wasser, noch besser in *Weingeist* und *Vinäther* und fast unbegrenzt in *Schwefelkohlenstoff.* — *Verdünnte Mineralsäuren* lösen leichter als Wasser und bilden vielleicht lose Verbindungen. — *Zweifach-Chlorplatin* erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelben, bald harzartig zusammenklebenden, leicht zersetzbaren Niederschlag. CAHOURS und HOFMANN.

* Selen-Triäthylphosphin. $C^4(C^4H^5)^2PH^3,H^2Se^2 = (C^4H^5)^3P,Se^2$. (V. 82.)

CAHOURS und HOFMANN (1857). *Ann. Pharm.* 104, 26.

Triäthylphosphinselenid, CAHOURS und HOFMANN.

Selen vereinigt sich, wenn auch weniger lebhaft als Schwefel, direct mit Triäthylphosphin. Die Verbindung krystallisirt sehr leicht aus wässriger Lösung, erleidet aber beim Aufbewahren sowohl in Lösung als trocken theilweise Zersetzung. Schmilzt bei 112°, ist aber nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigen. Salpetersaures Silber scheidet aus weingeistiger Lösung alles Selen als Selensilber ab. Hält 39,45 Proc. Se (Rechn. 40,1 Se).

* Quadriäthylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Quadriäthylphosphonium* = $C^4(C^4H^5)^3PH^2, H^3 = (C^4H^5)^4P$).

CAHOURS und HOFMANN (1857). *Ann. Pharm.* 104, 16; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 5; *Phil. Trans.* 1857, 575; *Chem. Centr.* 1858, 1.

CAHOURS. *Ann. Pharm.* 122, 329.

PEBAL. *Ann. Pharm.* 120, 198.

Phosphäthylium-Verbindungen, CAHOURS und HOFMANN. *Tetr äthylphosphonium-Verbindungen*, HOFMANN.

Quadriäthylphosphoniumoxydhydrat. $(C^4H^5)^4PO,HO$. — Versetzt man eine wässrige Lösung von Jodquadriäthylphosphonium mit Silberoxyd, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Jodsilber abgeschieden und das Filtrat trocknet über Schwefelsäure zu einer zerfliesslichen Krystallmasse ein. Um eine kleine Menge beigemengten Silbers zu entfernen, wird noch einmal in Wasser gelöst, filtrirt und verdunstet. CAHOURS und HOFMANN.

Das Quadriäthylphosphoniumoxydhydrat bläut geröthetes Lackmus stark, ist geruchlos und von bitterm Geschmack. Beim Erhitzen zerfällt es in Aethylwasserstoff und Triäthylphosphinoxyd (s. dieses). Es gleicht in seinem chemischen Verhalten dem Kalihydrat. Es zieht begierig Kohlensäure an und bildet auch mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. krystallisirbare, aber höchst zerfliessliche, in Weingeist leicht löslische, in Aether meistens unlösliche Salze. CAHOURS und HOFMANN.

Jod-Quadriäthylphosphonium. $(C^4H^5)^4PJ$. — Triäthylphosphin und Jodvinafer vereinigen sich mit Heftigkeit zu einer weissen Krystallmasse. In vinätherischer Lösung erfolgt die Vereinigung und Krystallbildung langsamer. Löst man die Krystallmasse in Weingeist und versetzt mit soviel Vinäther, dass der entstehende Niederschlag beim Kochen eben noch gelöst wird, so schiessen beim Erkalten gut entwickelte Krystalle an. Die wässrige Lösung krystallisirt auf Zusatz von Kalilauge. Sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Weingeist und unlöslich in Vinäther. CAHOURS und HOFMANN. — Behandelt man Jodzink-Jodquadriäthylphosphonium (s. unten) mit concentrirtem wässrigem Kali, so scheidet sich ein schweres, beim Erkalten erstarrendes Oel aus, welches, nachdem es zur Verwandlung des beigemengten Kalis in kohlensaures Kali einige Zeit der Luft

ausgesetzt ist, aus weingeistiger Lösung farblose Prismen von Jodquadriäthylphosphonium liefert. CAHOURS.

			CAHOURS	CAHOURS u. HOFMANN
16 C	96	35,04	34,91	—
20 H	20	7,29	7,46	—
P	31	11,31	—	—
J	127	46,36	46,26	46,25
$(C^4H^5)^4PJ$	274	100,00		

Jodzink-Jodquadriäthylphosphonium. $(C^4H^5)^4PJ, ZnJ$. — Entsteht als Hauptproduct der Einwirkung von Jodvinafer auf krystallisirtes Phosphorzink (vergl. Jodzink-Hydriod-Triäthylphosphin). Schöne gelbliche Krystalle. CAHOURS.

			CAHOURS
16 C	96	22,12	21,75
20 H	20	4,61	4,75
P	31	7,14	—
2 J	254	58,52	58,69
Zn	33	7,61	—
$(C^4H^5)^4PJ,ZnJ$	434	100,00	

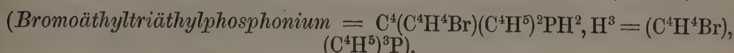
Chlorzink-Chlorquadriäthylphosphonium. $(C^4H^5)^4PCl, ZnCl$. — Setzt man Phosphoroxychlorid tropfenweis zu reinem Zinkäthyl (bei Anwendung von vinätherischem Zinkäthyl erfolgt Explosion), so entsteht unter heftiger Einwirkung ein farbloser Syrup, der allmälig glasartig erstarrt. Wasser lässt unter Entwicklung von Aethylwasserstoff basisches Chlorzink ungelöst, und die filtrirte und bis zur Dickflüssigkeit verdunstete Lösung gibt im Exsiccator farblose, durchsichtige, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Krystalle des viergliedrigen Systems. (Näheres über Krystallform von HANDL s. *Ann. Pharm.* 120, 199). $PO^2Cl^3 + 4\,C^4H^5Zn = (C^4H^5)^4\,PCl, ZnCl + 2\,ZnO + ZnCl$. PEBAL.

			PEBAL
16 C	96	38,33	37,67
20 H	20	7,98	7,98
P	31	12,38	—
2 Cl	71	28,34	28,14
Zn	32,5	12,97	13,00
$(C^4H^5)^4\,PCl,ZnCl$	250,5	100,00	

Chlorgold-Chlorquadriäthylphosphonium. $(C^4H^5)^4PCl, AuCl^3$. — Dreifach-Chlorgold erzeugt in der mit Salzsäure versetzten Lösung des Hydrats einen krystallinischen Niederschlag, der aus kochendem Wasser in goldglänzenden Nadeln krystallisirt. Hält 40,22 Proc. Au (Rechn. 40,53 Au). CAHOURS und HOFMANN.

Chlorplatin-Chlorquadriäthylphosphonium. $(C^4H^5)^4PCl, PtCl^2$. — Entsteht wie das Goldsalz als blass orangegelber, in kochendem Wasser nur schwerlöslicher, in Weingeist und Aether unlöslicher Niederschlag. Hält 27,53—27,98 Proc. Pt und 30,12—30,14 Proc. Cl (Rechn. 28,02 Pt und 30,23 Cl). CAHOURS und HOFMANN.

* Bromoäthyltriäthylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)


(*Bromoäthyltriäthylphosphonium* = $C^4(C^4H^4Br)(C^4H^5)^2PH^2, H^3 = (C^4H^4Br), (C^4H^5)^3P$).

Hofmann (1858). *Chem. Gaz.* 1858, 395; *Chim. pure* 1, 116; — *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 651; 10, 100; *Compt. rend.* 48, 787; *Chem. Centr.* 1859, 497. — *Phil. Trans.* 1860, 449; *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 73; *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 145; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 257.

Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PBr$. — *Bildung und Darstellung.* 1. Eine Mischung von Zweifach-Bromvine und Triäthylphosphin trübt sich anfangs und erstarrt allmälig zu einer weissen Salzmasse von Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium und Brom-Vinesextiäthylbiphosphonium. $(C^4H^5)^3P + C^4H^4Br^2 = (C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PBr$. — $2(C^4H^5)^3P + C^4H^4Br^2 = (C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2, Br^2$. Gelinde Erwärmung beschleunigt die Einwirkung. Zweckmässiger versetzt man das Triäthylphosphin mit der doppelten Menge Vinäther, mischt in einem kohlensäureerfüllten Kolben Zweifach-Bromvine hinzu und erhitzt im Wasserbade mit der Vorsicht, dass das Verdampfende mittelst eines aufwärts gerichteten Kühlapparats in den Kolben zurückgeführt wird. Sobald durch Schwefelkohlenstoff kein freies Triäthylphosphin mehr nachgewiesen werden kann, werden die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung von anhängendem Zweifach-Bromvine mit Vinäther gewaschen. Um die beiden Bromsalze, ausser denen sich in kleiner Menge noch Triäthylphosphinoxyd und Hydrobromtriäthylphosphin erzeugen, zu trennen, krystallisirt man 3—4 Mal aus absolutem Weingeist und setzt bei der letzten Krystallisation der weingeistigen Lösung etwas Vinäther zu. Das viel leichter lösliche Brom-Vinesextiäthylbiphosphonium bleibt in den Mutterlaugen, während das Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium zuletzt völlig rein und bisweilen in gesonderten, wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. — 2. Bibromvinafer wirkt weit weniger lebhaft auf Triäthylphosphin ein, aber unter Bildung der nämlichen Producte. Nur entsteht das Monophosphoniumsalz in viel geringerer Menge.

Eigenschaften. Krystallisirt regulär in weissen, fettglänzenden, stark verlängerten Rhombendodekaëdern, die erst bei 235° unter Zersetzung schmelzen. (Näheres über Krystallform und optisches Verhalten von Sella s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 156).

			Hofmann
16 C	96	31,37	31,59
19 H	19	6,21	6,26
P	31	10,14	—
2 Br	160	52,28	52,22
$(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PBr$	306	100,00	

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* auf 235° tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Hydrobrom. — 2. *Silbersalze* fällen in der Kälte nur die Hälfte des Broms, und es entstehen Bromoäthyltriäthylphosphoniumsalze, die sich mit überschüssigem Silbersalz leicht zu Doppelsalzen vereinigen. Erst bei anhaltendem Kochen wird alles Brom als Bromsilber abgeschieden unter Bildung von Vinyltriäthylphosphoniumsalz (s. dieses). — 3. Beim Digeriren mit *Silberoxyd* wird alles Brom gefällt, und es entsteht eine Lösung von Oxäthyltriäthylphosphoniumhydrat (s. dieses). — 4. *Kali* ist in der Kälte ohne Einwirkung, und erst bei längerem Kochen treten noch nicht

näher untersuchte Veränderungen ein. — 5. Digerirt man die mit *Schwefelsäure* angesäuerte Lösung mit gekörntem *Zink*, so bildet sich Brom-Quadriäthylphosphonium. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PBr + 2H = (C^4H^5)^4PBr + HBr$.

Verbindungen. Sehr leicht löslich in *Wasser* und wässrigem *Weingeist*, schwieriger in absolutem Weingeist. — Es vereinigt sich mit 1 At. *Triäthylphosphin* oder Trimethylphosphin zu einem Brom-Biphosphoniumsalz, ebenso mit je 1 At. *Ammoniak, Aethylamin, Biäthylamin* und *Trimethylamin* zu Brom-Phosphammoniumsalzen (s. unten). Z. B. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PBr + NH^3 = (C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3P^2, Br^2$. Nur Triäthylamin verhält sich abweichend, indem bei Gegenwart von nicht völlig entwässertem Weingeist Brom-Oxäthyltriäthylphosphonium und Hydrobrom-Triäthylamin gebildet werden. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PBr + (C^4H^5)^3N + 2HO = (C^4H^5O)(C^4H^5)^3PBr + (C^4H^5)^3N, HBr$. Bei gänzlichem Wasserausschluss findet bei 100° noch keine Einwirkung Statt, und die bei 130° entstehenden Producte sind noch nicht genauer untersucht. Hofmann (*Ann. Pharm.* Suppl. 1, 304).

Schwefelsaures Bromoäthyltriäthylphosphoniumoxyd. — Scheidet sich in langen, weissen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Nadeln aus, wenn man das Bromsalz zunächst durch Behandlung mit schwefelsaurem Silberoxyd in ein Doppelsalz von schwefelsaurem Bromoäthyltriäthylphosphonium-Silber überführt und nach der Abscheidung des Silbers durch Hydrothion die eingedampfte Flüssigkeit mit etwas Weingeist und Vinäther versetzt.

Jod-Bromoäthyltriäthylphosphonium. — Durch Behandlung des schwefelsauren Salzes mit Jodbaryum. Schwerlösliche, perlglänzende Schuppen.

Chlor-Bromoäthyltriäthylphosphonium. — Durch Digeriren des Bromsalzes mit Chlorsilber. Nur undeutlich krystallisirend und sehr löslich in Wasser und Weingeist.

Salpetersaures Bromoäthyltriäthylphosphoniumoxyd. — Ebenso.

Chlorgold - Chlor - Bromoäthyltriäthylphosphonium. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PCl, AuCl^3$. — Man versetzt eine erwärmte Lösung des Chlorsalzes mit Dreifach-Chlorgold und krystallisirt das beim Erkalten sich ausscheidende Doppelsalz aus kochendem Wasser um. Hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Hält 35,12 Proc. Au (Rechn. 34,87 Au).

Chlorplatin - Chlor - Bromoäthyltriäthylphosphonium. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PCl, PtCl^2$. — Orangegelbe, lange, glasglänzende zwei- und eingliedrige Prismen. (Näheres über Krystallform und optisches Verhalten von Sella s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 159).

			Hofmann, Mittel
16 C	96	22,26	22,84
19 H	19	4,41	4,49
P	31	7,19	—
Br	80 }	43,25	43,11
3 Cl	106,5 }		
Pt	98,7	22,89	22,82
$(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PCl, PtCl^2$	431,2	100,00	

* Chloroäthyltriäthylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Chloroäthyltriäthylphosphonium* = $C^4(C^4H^4Cl)(C^4H^5)^2PH^2,H^3 = (C^4H^4Cl)(C^4H^5)^3P$).

HOFMANN (1860). *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 276.

Lässt man Triäthylphosphin einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einem grossen Ueberschuss von Zweifach-Chlorvine oder von Bichlorvinafer in Berührung, so entsteht eine weisse Krystallmasse, welche neben Chlor-Chloroäthyltriäthylphosphonium noch viel Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium enthält. Versetzt man die wässrige Lösung derselben mit Zweifach-Chlorplatin, so fällt zunächst blassgelbes, krystallinisches Biphosphonium-Platinsalz, welches sich aber nach einigen Stunden mit tief orangegelben, leicht mechanisch zu trennenden Krystallformen von *Chlorplatin - Chlor - Chloroäthyltriäthylphosphonium* durchzieht. Dieses ist löslicher als das bromoäthylirte Platinsalz und hält 25,64 Proc. Pt ($(C^4H^4Cl)(C^4H^5)^3PCl,PtCl^2$ = 25,52 Pt). — Das Chlor-Chloroäthyltriäthylphosphonium entsteht bei Behandlung von Chlor-Oxäthyltriäthylphosphonium mit Fünffach-Chlorphosphor. $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PCl + PCl^5 = (C^4H^4Cl)(C^4H^5)^3PCl + PO^2Cl^3 + HCl$. HOFMANN.

* Oxäthyltriäthylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Oxäthyltriäthylphosphonium* = $C^4(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^2PH^2, H^3 = (C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3P$).

HOFMANN (1859). *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 651; 10, 100; *N. Phil. Mag. J.* 18, 148; 19, 306; *Compt. rend.* 48, 787; *Berl. Akad. Ber.* 1859, 367; *Chem. Centr.* 1859, 497. — *Phil. Trans.* 1860, 449; *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 73; *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 164; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 257.

Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat. $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PO, HO$. — Man digerirt Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium mit Silberoxyd, $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PBr + 2\,AgO + 2\,HO = (C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PO, HO)$, oder zersetzt schwefelsaures Bromoäthyltriäthylphosphoniumoxyd mit Aetzbaryt. Wird das im einen oder anderen Falle erhaltene Filtrat über Schwefelsäure verdunstet, so bleibt ein zehr zerfliesslicher Syrup, aus welchem Kalihydrat die Base in Oeltropfen ausscheidet. — Zerlegt sich in höherer Temperatur in Triäthylphosphinoxyd, Vinegas und Wasser. $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PO, HO = (C^4H^5)^3PO^2 + C^4H^4 + 2\,HO$.

Jod-Oxäthyltriäthylphosphonium. $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PJ$. — Krystallisirt aus der mit Hydriodsäure gesättigten Lösung des Hydrats beim Verdunsten in langen Nadeln, die man aus weingeistiger Lösung durch Vinätherzusatz umkrystallisirt und im Vacuum trocknet, da bei 100° schon Zersetzung stattfindet.

			HOFMANN, Mittel
16 C	96	33,10	33,25
20 H	20	6,90	6,86
2 O	16	5,51	—
P	31	10,69	—
J	127	43,80	44,01
$(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PJ$	290	100,00	

Brom-Oxäthyltriäthylphosphonium. — Undeutlich krystallinisch, äusserst löslich.

Chlor-Oxäthyltriäthylphosphonium. — Ebenso. Bildet (wie auch das Bromsalz) leicht Doppelsalze mit Jodzink und Bromzink. Wird

durch Fünffach-Bromphosphor mit Heftigkeit in Chlor-Bromoäthyltriäthylphosphonium zurückverwandelt. $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PCl + PBr^5 = (C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PCl + PO^2Br^3 + HBr$.

Ueberchlorsaures-Oxäthyltriäthylphosphoniumoxyd. — In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen.

Chlorgold-Chlor-Oxäthyltriäthylphosphonium. $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PCl, AuCl^3$. — Goldgelbe Nadeln, die sich auf Zusatz von Dreifach-Chlorgold zu der wässrigen concentrirten Lösung des Chlorsalzes ausscheiden. In kochendem Wasser schwer löslich und bei ungenügender Wassermenge darin zu einem gelben Oel schmelzend. Hält 39,28 Proc. Au (Rechn. 39,24 Au).

Chlorplatin-Chlor-Oxäthyltriäthylphosphonium. $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PCl, PtCl^2$. — Krystallisirt beim Abdampfen der mit Zweifach-Chlorplatin versetzten Lösung des Chlorsalzes in kleinen orangegelben, gut ausgebildeten, in heissem Wasser leicht löslichen Oktäedern des viergliedrigen Systems. (Näheres über Krystallform und optisches Verhalten von Sella s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 168).

			Hofmann, Mittel
16 C	96	26,07	26,85
20 H	20	5,43	5,32
2 O	16	4,35	—
P	31	8,42	—
3 Cl	106,5	28,92	29,01
Pt	98,7	26,81	26,96
$(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PCl,PtCl^2$	368,2	100,00	

* Vinyltriäthylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinyltriäthylphosphonium* = $C^4(C^4H^3)(C^4H^5)^2PH^2, H^3 = (C^4H^3)(C^4H^5)^3P$.)

Hofmann (1860). *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 173; *Phil. Trans.* 1860, 449; *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 73; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 257.

Bildung. 1. Durch längeres Kochen der Bromoäthyltriäthylphosphoniumsalze mit Silbersalzen, insbesondere mit essigsaurem Silberoxyd. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3PBr + 2(AgO,C^4H^3O^3) = (C^4H^3)(C^4H^5)^3PO,C^4H^3O^3 + C^4H^4O^4 + 2\,AgBr$. — 2. Beim Erhitzen von Oxäthyltriäthylphosphoniumhydrat scheint unter gewissen Umständen Vinyltriäthylphosphoniumhydrat zu entstehen. — 3. Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium zerfällt bei anhaltendem Erhitzen wahrscheinlich in Hydrobrom und Brom-Vinyltriäthylphosphonium.

Chlorplatin-Chlor-Vinyltriäthylphosphonium. — Die nach „1" erhaltene, vom Bromsilber abfiltrirte Lösung scheidet nach Zusatz von Zweifach-Chlorplatin bei gehöriger Concentration oktaëdrische Krystalle aus. Hofmann.

			Hofmann, Mittel
16 C	96	27,41	27,38
18 H	18	5,14	5,27
P	31	8,85	—
3 Cl	106,5	30,41	30,39
Pt	98,7	28,19	28,18
$(C^4H^3)(C^4H^5)^3PCl, PtCl^2$	350,2	100,00	

Methyltriäthylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Triäthylmethylphosphonium* = $C^4(C^2H^3)(C^4H^5)^2PH^2, H^3 = (C^2H^3)(C^4H^5)^3P.$)

Cahours und Hofmann (1857). *Ann. Pharm.* 104, 26; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 5; *Phil. Trans.* 1857, 575; *Chem. Centr.* 1858, 1.
Hofmann. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 34.

Phosphomethyltriäthylium-Verbindungen, Cahours und Hofmann.

Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat. — Wird durch Behandlung des Jodsalzes mit Silberoxyd erhalten, Cahours und Hofmann, und entsteht auch beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff-Triäthylphosphin (s. dieses) mit Wasser, Hofmann.

Jod-Methyltriäthylphosphonium. $(C^2H^3)(C^4H^5)^3PJ$. — Entsteht durch directe Vereinigung von Jodformafer mit Triäthylphosphin. Krystallisirt. Hält 48,77 Proc. J (Rechn. 48,85 J). Cahours und Hofmann.

Chlorplatin-Chlor-Methyltriäthylphosphonium. $(C^2H^3)(C^4H^5)^3PCl, PtCl^2$. — Bildet sich auf Zusatz von Salzsäure und Zweifach-Chlorplatin zum wässrigen Hydrat. Schöne Oktaëder. Halten 29,55 Proc. Pt und 31,72 Cl, Cahours und Hofmann, oder 29,21 Proc. Pt, Hofmann, (Rechn. 29,31 Pt und 31,49 Cl). Cahours und Hofmann. Hofmann.

* Jodomethyltriäthylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Jodomethyltriäthylphosphonium* = $C^4(C^2H^2J)(C^4H^5)^2PH^2, H^3 = (C^2H^2J)(C^4H^5)^3P.$)

A. W. Hofmann (1859). *Compt. rend.* 49, 880; *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 613; *Chem. Centr.* 1860, 168.

Bei Einwirkung von Zweifach-Jodforme auf Triäthylphosphin entsteht durch unmittelbare Vereinigung gleicher Atome beider *Jod-Jodomethyltriäthylphosphonium,* $(C^2H^2J)(C^4H^5)^3PJ$, aus dem durch Behandlung mit Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur das entsprechende *Oxydhydrat,* $(C^2H^2J)(C^4H^5)^3PO,HO$, erhalten wird. Hofmann.

* Chloromethyltriäthylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Chloromethyltriäthylphosphonium* = $C^4(C^2H^2Cl)(C^4H^5)^2PH^2, H^3 = (C^2H^2Cl)(C^4H^5)^3P.$)

A. W. Hofmann (1861). *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 290; *Compt. rend.* 52, 947; *Chem. Centr.* 1861, 625.

Beim Erhitzen gleicher Atome Zweifach-Chlorforme und Triäthylphosphin auf 100° erfolgt Vereinigung zu *Chlor-Chloromethyltriäthylphosphonium,* $(C^2H^2Cl)(C^4H^5)^3PCl$, welches mit Zweifach-Chlorplatin ein schön krystallisirendes Doppelsalz liefert. — Es kann noch ein weiteres Atom Triäthylphosphin binden und gibt damit *Zweifach-Chlor-Formesextiäthylbiphosphonium* = $(C^2H^2)(C^4H^5)^6P^2Cl^2$, welches sich mit Wasser in Chlor-Methyltriäthylphosphonium und salzsaures Triäthylphosphinoxyd zersetzt. Hofmann.

* Aethyltrimethylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Aethyltrimethylphosphonium* = $C^4(C^2H^3)^3PH^2, H^3 = (C^4H^5)(C^2H^3)^3P.$)

Cahours und Hofmann. *Ann. Pharm.* 104, 33.

Phosphäthyltrimethylium-Verbindungen, Cahours und Hofmann.

Aethyltrimethylphosphoniumoxydhydrat. — Entsteht durch Behandlung des Jodsalzes mit Silberoxyd.

Jod-Aethyltrimethylphosphonium. $(C^4H^5)(C^2H^3)^3PJ$. — Man vermischt Jodvinafer mit einer vinätherischen Lösung von Trimethylphosphin und krystallisirt die erhaltene Verbindung aus kochendem Weingeist. Hält 53,67 Proc. J (Rechn. 54,67 J).

Chlorplatin-Chlor-Aethyltrimethylphosphonium. $(C^4H^5)(C^2H^3)^3PCl, PtCl^2$. — Krystallisirt beim Verdunsten der mit Salzsäure und Zweifach-Chlorplatin versetzten Lösung des Hydrats in grossen, gut ausgebildeten Oktaëdern. Hält 33,95 Proc. Cl und 31,72 Pt (Rechn. 34,33 Cl und 31,81 Pt). CAHOURS und HOFMANN.

* Bromoäthyltrimethylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Bromoäthyltrimethylphosphonium* = $C^4(C^2H^3)^3PBrH,H^3 = (C^4H^4Br)(C^2H^3)^3P$.)

HOFMANN (1860). *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 613. — *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 281; *Phil. Trans.* 1860, 497; *Chem. Soc. Qu. J.* 15, 316; *N. Ann. Chim. Phys.* 64, 109.

Brom-Bromoäthyltrimethylphosphonium. $(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3PBr$. — Digerirt man eine absolut weingeistige Lösung von Trimethylphosphin mit einem sehr grossen Ueberschuss von Zweifach-Bromvine während einiger Stunden bei 50—60°, so entstehen beim Abkühlen gut ausgebildete Krystalle, die durch einige Male wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist völlig frei vom anfangs beigemengten Biphosphoniumsalz erhalten werden. Zwei- und zweigliedrige Tafeln. (Näheres über Krystallf. u. opt. Verh. von SELLA s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 283). Hält 30,16 Proc. Br (Rechn. 30,30 Br).

Chlorplatin-Chlor-Bromoäthyltrimethylphosphonium. $(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3PCl,PtCl^2$. — Das durch Behandlung des Bromsalzes mit Chlorsilber entstehende Chlorsalz gibt mit Zweifach-Chlorplatin schön orangegelbe Nadeln des Platindoppelsalzes. Hält 25,33 — 25,55 Proc. Pt (Rechn. 25,36 Pt). HOFMANN.

* Oxäthyltrimethylphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Oxäthyltrimethylphosphonium* = $C^4(C^2H^3)PO^2, H^3 = (C^4H^5O^2)(C^2H^3)^3P$.)

Das durch Einwirkung von Silberoxyd auf Brom-Bromoäthyltrimethylphosphonium entstehende *Oxäthyltrimethylphosphonium-Hydrat* gibt mit Salzsäure ein höchst lösliches Chlorsalz, welches mit Zweifach-Chlorplatin ein leicht lösliches, in Oktaëdern krystallisirendes Platindoppelsalz liefert. Dieses hält 29,86 Proc. Pt ($(C^4H^5O^2)(C^2H^3)^3PCl, PtCl^2$ = 30,26 Pt).

Phosphorkern $C^4P^2H^4$.

* Vinesextiäthylbiphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinesextiäthylbiphosphonium* = $C^4(C^4H^5)^4P^2,(C^4H^5)^2H^4 = (C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2$.)

HOFMANN (1859). *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 651 u. 10, 100; *Compt. rend.* 48, 787; *Berl. Akad. Ber.* 1859, 367; *J. pr. Chem.* 77, 180 u. 303; 79, 110; 80,

163; *Chem. Centr.* 1859, 497. — *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 177; *Phil. Trans.* 1860, 449; *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 73; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 257.

Aethylenhexäthyldiphosphonium-Verbindungen, Hofmann.

Vinesextiäthylbiphosphoniumoxydhydrat. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2O^2,2HO$. — Behandelt man das Bromsalz oder besser das am leichtesten rein zu erhaltene Jodsalz (s. unten) in weingeistiger Lösung mit Silberoxyd, so wird dieses anfangs gelöst, und es scheidet sich sehr bald eine schön krystallisirte, weisse Doppelverbindung des Brom- resp. Jodsalzes mit Bromsilber ab. Diese zersetzt sich auf weiteren Zusatz von Silberoxyd und etwas Wasser wieder und man erhält nach dem Abfiltriren des Brom- resp. Jodsilbers eine stark kaustische, fast geruchlose, sehr bitter schmeckende Flüssigkeit, die beim Eindampfen an der Luft unter begieriger Aufnahme von Kohlensäure ein halbkrystallinisches Gemenge von kohlensaurem Salz und Hydrat hinterlässt, im Vacuum über Schwefelsäure aber zu einem sehr zerfliesslichen, völlig unkrystallinischen Syrup eintrocknet, aus dem starke Kalilauge die Base in Oeltropfen abscheidet.

Die Lösung des Hydrats erleidet beim Erhitzen auf 150° noch keine Veränderung. Die Zersetzung beginnt erst bei 160° und vollendet sich bei 250°. Die Endproducte derselben sind Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxyd, Vinegas und Wasser. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2O^2, 2HO = (C^4H^5)^3P + (C^4H^5)^3PO^2 + C^4H^4 + 2HO$. Intermediär entstehen Quadriäthylphosphoniumhydrat und wahrscheinlich auch Oxäthyltriäthylphosphoniumhydrat.

Das Hydrat verhält sich gegen Metallsalze fast genau wie Kalihydrat, nur ist der in Zinklösungen entstehende Niederschlag von Zinkoxydhydrat im Ueberschuss unlöslich; auch sind die in den salzsauren Lösungen von Dreifach-Chlorantimon und Einfach-Chlorzinn erzeugten, aus verfilzten Nadeln bestehenden Fällungen Doppelsalze. Es macht Ammoniak, Anilin, Triäthylphosphin und eine grosse Anzahl anderer Amine und Phosphine aus ihren Salzen frei. — Es ist ohne Einwirkung auf Phosphor, löst dagegen Schwefel zu einer gelben Flüssigkeit, die mit Säuren unter Fällung von Schwefel Hydrothion entwickelt und mit Bleisalzen Schwefelblei abscheidet. — Es löst Jod mit Leichtigkeit. Versetzt man die farblose Lösung, welche Jodsalz und jodsaures Salz enthält, mit concentrirter Salzsäure, so erstarrt sie nach vorübergehender Dunkelfärbung und Trübung zu einer citronengelben Krystallmasse, die aus Weingeist in schönen Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich eine Verbindung des Jodsalzes mit Chlorjod ist.

Die Vinesextiäthylbiphosphonium-*Salze* werden meistens durch Sättigung des Hydrats mit den betreffenden Säuren dargestellt.

Kohlensaures Vinesextiäthylbiphosphoniumoxyd. — Schwach krystallinisch, geröthetes Lackmus bläuend.

Phosphorsaures Vinesextiäthylbiphosphoniumoxyd. — Durch Kochen des Jodsalzes mit überschüssigem phosphorsaurem Silberoxyd. Schwach krystallinisch.

Schwefelsaures Vinesextiäthylbiphosphoniumoxyd. — Strahlig krystallinisch; sehr zerfliesslich.

Hydrothion-Schwefel-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Die mit Hydrothion gesättigte Lösung des Hydrats hinterlässt beim Verdun-

sten im Vacuum über Schwefelsäure eine gummiartige Masse. Verdampft man im Wasserbade unter Luftzutritt, so bleibt eine Krystallisation von schwefelsaurem Salz.

Jod-Vinesextiäthylbiphosphonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2,J^2$. — Werden die Mutterlaugen von der Darstellung des Brom-Bromoäthyltriäthylphosphoniums (s. dieses) mit Silberoxyd behandelt, so enthält das Filtrat nach dem Sättigen mit Hydriod Jod-Vinesextiäthylbiphosphonium und Jod-Oxäthyltriäthylphosphonium, die sehr leicht durch Krystallisation zu trennen sind, sofern letzteres sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Weingeist ist und bei zweimaligem Umkrystallisiren vollständig in den Mutterlaugen bleibt.

Schöne, weisse Nadeln des zwei- und zweigliedrigen Systems; die kleineren sind durchsichtig, die grösseren milchig trübe und hohl. (Näh. über Krystallf. u. opt. Verh. von SELLA s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 189.) Sie schmelzen unzersetzt bei 231°. In höherer Temperatur erfolgt Zersetzung unter Bildung eines braunen, nicht näher untersuchten Körpers. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt entweicht Triäthylphosphin. — 100 Th. Wasser lösen bei 100° 458,3 Th., bei 12° nur 3,08 Th. Weingeist löst schwierig, Vinäther gar nicht. Wird durch Kalilauge selbst aus verdünnten Lösungen krystallinisch gefällt. — Bildet mit verschiedenen Metallsalzen krystallisirende Doppelverbindungen.

			HOFMANN
28 C	168	32,43	32,31
34 H	34	6,57	6,64
2 P	62	11,97	—
2 J	254	49,03	48,92
$(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2,J^2$	518	100,00	

Jodsaures Vinesextiäthylbiphosphoniumoxyd. — Höchst zerfliesslicher, nur sehr langsam krystallinisch erstarrender Syrup.

Brom-Vinesextiäthylbiphosphonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2,Br^2$. — Entsteht bei Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Triäthylphosphin, nahezu rein, wenn beide im Atomverhältniss von 1 : 2 (1 Maass Zweifach-Bromvine und 3 Maass Triäthylphosphin) angewandt werden, dagegen mit Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium (s. dieses) gemengt, wenn das erstere vorwaltet. Da das Monophosphoniumsalz sehr schwer zu entfernen ist, so stellt man die reine Verbindung durch Sättigen des Hydrats mit Hydrobromsäure dar. — Bildet sich auch beim Zusammentreffen von Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium mit Triäthylphosphin und zwar in weingeistiger Lösung bei 100° in wenigen Augenblicken. — Weisse, luftbeständige Nadeln, die sehr löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Vinäther sind.

			HOFMANN
28 C	168	39,62	39,98
34 H	34	8,02	8,13
2 P	62	14,62	—
2 Br	160	37,74	37,71
$(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2Br^2$	424	100,00	

Auf Zusatz von Bromwasser zur wässrigen Lösung scheiden sich schöne gelbe, aber sehr unbeständige Nadeln eines Polybromsalzes aus.

Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2,Cl^2$. — Wird durch Sättigen des Hydrats mit Salzsäure oder durch Behandlung des Brom- oder Jodsalzes mit Chlorsilber erhalten, entsteht aber auch beim Zusammentreffen von Zweifach-Chlorvine mit Triäthylphosphin oder bei längerem Erhitzen von Bichlorvinafer mit Triäthylphosphin auf 120°. — Grossblättrige, perlglänzende, sehr zerfliessliche Krystallmasse. Sehr löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Vinäther. Wird aus wässriger Lösung durch Kali unverändert gefällt. Hält 20,99 Proc. Cl (Rechn. 21,19 Cl).

Ueberchlors. Vinesextiäthylbiphosphoniumoxyd. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2O^2$, $2\,ClO^7$. — Lange, oft zolllange Nadeln, die sich unzersetzt bei 100° trocknen lassen, aber bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Halten 56,71 Proc. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2$ (Rechn. 57,02 Proc.)

Fluor-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Die wässrige Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einem farblosen, durchsichtigen, in Weingeist löslichen, in Vinäther unlöslichen Syrup ein.

Salpetersaures Vinesextiäthylbiphosphoniumoxyd. — Luftbeständige Blätter. Sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Weingeist und aus weingeistiger Lösung durch Vinäther als Oel fällbar. Gibt mit Zweifach-Chlorquecksilber einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Fluorsilicium-Fluor-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Unkrystallinisch.

Chromsaures Vinesextiäthylbiphosphoniumoxyd. — Sternförmig gruppirte, äusserst lösliche Nadeln.

Jodzink-Jod-Vinesextiäthylbiphosphonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2$, J^2, $2\,ZnJ$. — Entsteht beim Vermischen der wässrigen Lösungen beider Bestandtheile als krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirt. Hält 60,31 Proc. J (Rechn. 60,69 J).

Einfach-Chlorzinn-Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Wahrscheinlich $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2$, Cl^2, $4\,SnCl$. Grosse Prismen.

Chlorquecksilber-Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Feine, weisse, in Wasser und Weingeist schwer lösliche Nadeln oder Blättchen.

			Hofmann
$(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2$	264,0	35,60	35,18
5 Cl	177,5	23,94	24,14
3 Hg	300,0	40,46	40,64
$(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2$, Cl^2, $3\,HgCl$	741,5	100,00	

Bromsilber-Brom-Vinesextiäthylbiphosphonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2$, Br^2, $AgBr$. — Versetzt man die siedende concentrirte weingeistige Lösung des Bromsalzes nur mit so viel Silberoxyd, als eben gelöst wird, so scheiden sich aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Er-

kalten weisse, nur schwierig aus kochendem Weingeist umkrystallisirbare Krystalle aus. Wird durch Wasser sofort in Bromsilber und Bromsalz zerlegt. Hält 17,56 Proc. Ag und im Mittel 39,27 Proc. Br (Rechn. 17,65 Ag und 39,21 Br).

Chlorgold-Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Goldgelbe, in kaltem Wasser schwierig, in kochendem leicht lösliche Nadeln.

			Hofmann
28 C	168	17,85	18,29
34 H	34	3,62	3,64
2 P	62	6,48	—
8 Cl	284	30,18	—
2 Au	394	41,87	42,09
$(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2Cl^2, 2\,AuCl^3$	942	100,00	

Chlorplatin-Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Zweifach-Chlorplatin erzeugt noch in den verdünntesten Lösungen des Chlorsalzes einen blassgelben Niederschlag, der aus kochender Salzsäure in kleinen, gut ausgebildeten, glasglänzenden, orangegelben Nadeln des zwei- und eingliedrigen Systems krystallisirt. (Näheres über Krystallf. u. opt. Verh. von Sella s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 197). In kaltem wie in kochendem Wasser fast unlöslich.

			Hofmann, Mittel
28 C	168	24,91	24,90
34 H	34	5,05	5,01
2 P	62	9,19	—
6 Cl	213	31,58	31,48
2 Pt	197,4	29,27	29,44
$(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2Cl^2, 2\,PtCl^2$	674,4	100,00	

Chlorpalladium-Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Eine verdünnte Lösung des Chlorsalzes wird durch Chlorpalladium nicht gefällt. Auf Zusatz von Weingeist fällt ein chocoladebrauner, aus kleinen verfilzten Nadeln bestehender Krystallbrei. Aus der eingedampften wässrigen Lösung krystallisiren beim langsamen Erkalten rothgelbe Prismen, bei schnellem Erkalten aber setzt sich ein gelbrothes Krystallpulver ab.

Cyan-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Lässt sich nicht durch Sättigen des Hydrats mit Blausäure darstellen. Digerirt man das Jodsalz mit Cyansilber, so geht ein in schönen Nadeln krystallisirendes, aber sehr leicht zersetzbares Doppelsalz in Lösung.

Schwefelcyan-Vinesextiäthylbiphosphonium. — Die beim Kochen des Jodsalzes mit frisch gefälltem Schwefelcyansilber entstehende wässrige Lösung trocknet auf dem Wasserbade zu einer krystallinischen Masse ein. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, aber aus weingeistiger Lösung durch Vinäther fällbar.

Oxalsaures Vinesextiäthylbiphosphoniumoxyd. — Schwach krystallinisch. Hofmann.

Anhang zu den Vinesextiäthylbiphosphonium-Verbindungen.

* Parabiphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

Hofmann (1860). *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 208.

Wenn man wässriges Vinesextiäthylbiphosphoniumhydrat in einer wasserstofferfüllten Retorte abdampft, so beginnt (s. oben) bei 160° die Zersetzung. Unterbricht man die trockne Destillation, sobald die Temperatur auf etwa 190° gestiegen ist, säuert dann mit Salzsäure an und versetzt mit etwas Zweifach-Chlorplatin, so entsteht nicht mehr der noch im Anfang der Operation auftretende krystallinische, blassgelbe, in Wasser und verdünnter Salzsäure vollkommen unlösliche Niederschlag von Chlorplatin-Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium, sondern eine amorphe, schmutzig-gelbe, in Salzsäure leicht lösliche Fällung. Wird der durch die ersten Tropfen der Platinlösung erzeugte missfarbne Niederschlag abfiltrirt, so scheidet das Filtrat auf weiteren Platinzusatz das amorphe Platindoppelsalz völlig rein und von lichtgelber Farbe aus. Dasselbe entsteht auch bei ähnlicher Behandlung von Oxäthyltriäthylphosphoniumhydrat, und auch das bei längerem Erhitzen von einfach-gebromtem Vine (Bromvinyl = C^4H^3Br) mit Triäthylphosphin auf 160—180° sich bildende Product, ein Gemenge verschiedener, noch nicht näher untersuchter Körper, gibt mit Salzsäure und Zweifach-Chlorplatin die amorphe, hellgelbe Verbindung. Sie hält 24,85 Proc. C, 4,93 H und 29,23 Pt ($(C^4H^4)(C^4H^5)^6P^2Cl^2, 2\,PtCl^2$ = 24,91 C, 5,05 H u. 29,27 Pt), besitzt also gleiche Zusammensetzung mit dem Chlorplatin-Chlor-Vinesextiäthylbiphosphonium. Behandelt man den in Wasser vertheilten Niederschlag zunächst mit Hydrothion und das Filtrat mit Silberoxyd, so hinterlässt die erhaltene Lösung von Paravinesextiäthylbiphosphoniumhydrat nach dem Sättigen mit Hydriod beim Abdampfen eine gummiartige Masse, die langsam krystallinisch wird und nach wiederholtem Umkrystallisiren mit dem Jod-Vinesextiäthylbiphosphonium identisch ist. Es gehen also die Parabiphosphoniumsalze allmälig wieder in die gewöhnlichen Biphosphoniumsalze über.

* Vinetriäthyltrimethylbiphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

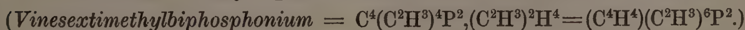

(*Vinetriäthyltrimethylbiphosphonium* = $C^4(C^4H^5)^3(C^2H^3)P^2,(C^2H^3)^2H^4$ = $(C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)^3P^2$.)

Hofmann (1860). *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 613; *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 280.

Aethylentrimethyltriäthyldiphosphonium-Verbindungen, Hofmann.

Bei Behandlung von Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium mit Trimethylphosphin entsteht unter sehr energischer Einwirkung *Brom-Vinetriäthyltrimethylbiphosphonium.* Es ist löslicher als das Bromsalz der sextiäthylirten Base, verhält sich aber ganz wie dieses. Digerirt man mit Silberoxyd, so entsteht das äusserst kaustische Hydrat, welches mit Salzsäure und Zweifach-Chlorplatin ein blassgelbes, aus kochendem Wasser in Schuppen krystallisirendes *Platindoppelsalz* liefert. Dieses hält 31,83 Proc. Pt ($(C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)^3P^2Cl^2, 2\,PtCl^2$ = 31,22 Pt). Hofmann.

* Vinesextimethylbiphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)


(*Vinesextimethylbiphosphonium* = $C^4(C^2H^3)^4P^2,(C^2H^3)^2H^4$ = $(C^4H^4)(C^2H^3)^6P^2$.)

Hofmann (1860). *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 613; *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 287.

Aethylensextimethyldiphosphonium-Verbindungen, Hofmann.

Brom-Vinesextimethylbiphosphonium. $(C^4H^4)(C^2H^3)^6P^2,Br^2$. — Entsteht leicht bei Behandlung von überschüssigem Trimethylphosphin mit Zweifach-Bromvine bei 100°. Ist äusserst zerfliesslich und nur schwierig in gut ausgebildeten Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems zu erhalten. (Näheres über Krystallf. von Sella s. *Ann. Pharm.* 1860, Suppl. 1, 287). Hält 47 Proc. Br (Rechn. 47,06 Br).

Jod-Vinesextimethylbiphosphonium. $(C^4H^4)(C^2H^3)^6P^2,J^2$. — Man sättigt das aus dem Bromsalz mittelst Silberoxyd zu erhaltende Hydrat mit Hydriod. Schöne, schwer lösliche Nadeln. Halten 57,92 Proc. J (Rechn. 58,57 J).

Chlorplatin-Chlor-Vinesextimethylbiphosphonium. $(C^4H^4)(C^2H^3)^6P^2Cl^2$, $2\,PtCl^2$. — Wird aus der Lösung des Hydrats durch Salzsäure und Zweifach-Chlorplatin als gelber, scheinbar amorpher Niederschlag gefällt. Krystallisirt aus kochender Salzsäure in goldgelben Blättchen. Hält 33,16—33,40 Proc. Pt (Rechn. 33,43 Pt). Hofmann.

Anhang zu den Phosphorbasen.

* Triphosphonium-Verbindungen. (V. 82.)

A. W. Hofmann. *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 189; *Compt. rend.* 49, 928; *Phil. Mag.* 19, 460; *Chem. Centr.* 1860, 171. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 290; *Compt. rend.* 52, 947; *Chem. Centr.* 1861, 625.

Versetzt man Triäthylphosphin nach und nach mit Krystallen von Jodoform, bis keine Erwärmung mehr eintritt, so entsteht eine hellgelbe, klebrige Masse, deren Lösung in kochendem Weingeist Krystalle des *Jodsalzes* $(\overset{\prime\prime\prime}{C^2}H)(C^4H^5)^9P^3J^3$ liefert. Dieses löst sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist, nicht in Vinäther. Aus der wässrigen Lösung fällt Jodzink ein weisses Doppelsalz $= (\overset{\prime\prime\prime}{C^2}H)(C^4H^5)^9P^3J^3, 3\,ZnJ$. Zweifach-Chlorplatin gibt damit einen hellgelben Niederschlag $(\overset{\prime\prime\prime}{C^2}H)(C^4H^5)^9P^3Cl^3, 3\,PtCl^2$, der aus kochender Salzsäure in rechtwinkeligen Blättchen krystallisirt. Bei Behandlung mit Silberoxyd entsteht nicht das entsprechende Oxydhydrat, sondern es erfolgt Zersetzung zu Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Triäthylphosphinoxyd. — Bei Behandlung von Triäthylphosphin mit Chloroform oder auch mit Zweifach-Chlorkohlenstoff entsteht das entsprechende *Chlorsalz* $(\overset{\prime\prime\prime}{C^2}H)(C^4H^5)^9P^3Cl^3$ als weisse, zerfliessliche Krystallmasse. Hofmann.

Stickstoffkern C^4NH^5.

* Aethylamin. $C^4NH^7 = C^4NH^5,H^2 = (C^4H^5)H^2N$. (V. 82.)

A. Wurtz (1848). *Compt. rend.* 28, 223 und 323 und 29, 169; *Ann. Pharm.* 71, 330; *J. pr. Chem.* 47, 345 und 48, 238; *Chem. Centr.* 1849, 264. — *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 443; *Ann. Pharm.* 76, 317; *J. pr. Chem.* 52, 193; *Chem. Centr.* 1851, 166 und 177. — *Compt. rend.* 32, 414; *Ann. Pharm.* 80, 346; *Chem. Centr.* 1851, 487.

A. W. Hofmann. *Phil. Trans.* 1, 93; *Ann. Pharm.* 73, 91 und 74, 159; *Compt. rend.* 29, 184; *J. pr. Chem.* 48, 243. — *Ann. Pharm.* 75, 363; *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 104; *Compt. rend.* 48, 1085; *Chem. Centr.* 1860, 17. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 66; *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 246;

Chem. Centr. 1861, 628. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 420; *Chem. Centr.* 1862, 487.

E. Meyer. *J. pr. Chem.* 67, 147; *Chem. Centr.* 1856, 261. — *J. pr. Chem.* 68, 279; *Chem. Centr.* 1856, 687.

Aethylamine, Aethyliaque, Aethammine. $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ der Typentheorie.

Bildung. 1. Beim Behandeln von Cyan- oder Cyanur-Vinester mit wässrigem Kali. $C^4H^5O,C^2NO+2(KO,HO)=C^4NH^7+2(KO,CO^2)$. Wurtz. — 2. Beim Einwirken von Kalihydrat auf Aethylharnstoff. $C^6N^2H^8O^2 + 2(KO,HO) = C^4NH^7 + NH^3 + 2(KO,CO^2)$. Wurtz. — 3. Beim Behandeln von Jod- oder Bromvinafer mit Ammoniak. Hofmann. — 4. Aus Chlorvinafer und Ammoniak. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Chlorvinafer in Vinäther krystallisirt, wenn anfangs Sonnenlicht einwirkte, nach längerer Zeit salzsaures Aethylamin. Stas (*Kekulé's Lehrb. d. org. Chem.* 455). — Bei 6—7stündigem Erhitzen von Chlorvinafer mit dem dreifachen Volum concentrirtem weingeistigem Ammoniak entsteht vorzugsweise salzsaures Aethylamin. Groves (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 331). — 5. Beim Erhitzen von Phosphorvinester, Clermont (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 335) oder Salpetervinester mit weingeistigen, Juncadella (*Compt. rend.* 84, 342) oder wässrigem Ammoniak, Lea (*N. Sill. Am. J.* 33, 227 und 336). — 6. Beim Erwärmen von feuchtem äthaminschwefelsaurem Ammoniak. Strecker (*Ann. Pharm.* 75, 46). — 7. Beim Erhitzen von zweifach-schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak mit Kalkhydrat. Gössmann (*Ann. Pharm.* 91, 122). — 8. Beim Erhitzen von Salmiak oder Hydriod-Ammoniak mit Weingeist oder Vinäther im geschlossenen Rohr auf 400°; wahrscheinlich auch beim Erhitzen von weinschwefelsaurem Baryt mit weingeistigem Ammoniak. Berthelot (*Compt. rend.* 34, 801 und 36, 1098). — 9. Beim Erhitzen von C^4H^5O, NH^4O, dem Product der Einwirkung von schwefelsaurem Ammoniak auf Aethyloxyd-Kali, im zugeschmolzenen Rohr. Church (*N. Phil. Mag.* 10, 43). — 10. Beim Behandeln von Acetonitril mit Zink und Schwefelsäure in wässriger oder mit Zink und Salzsäure in weingeistiger Lösung. $C^4NH^3 + 4H = C^4NH^7$. Mendius (*Ann. Pharm.* 121, 139). — 11. Destillirt man Cyansilber-Cyanäthyl mit Kali und versetzt das Destillat mit Salzsäure, so enthält das Product salzsaures Aethylamin. E. Meyer. — 12. Alanin zerfällt bei der trocknen Destillation in Aethylamin und Kohlensäure. Limpricht und Schwanert (*Ann. Pharm.* 101, 295). — 13. Beim Faulen eines Teiges aus Weizenmehl und Wasser entsteht neben anderen Basen und verschiedenen Säuren auch Aethylamin. Sullivan (*Atlantis* 1, 202).

Darstellung. 1. Man schüttelt Cyan- oder Cyanurvinester in einer verstöpselten, äusserlich abgekühlten Flasche einige Minuten mit concentrirter wässriger Kalilösung, destillirt darauf das gebildete Aethylamin ab und fängt es in Wasser auf. Das Destillat wird mit Salzsäure gesättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit dem doppelten Gewicht Kalk destillirt. Die übergehenden Aethylamindämpfe werden in einer stark erkälteten Vorlage verdichtet. Wurtz. — 2. Man erhitzt concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit überschüssigem Bromvinafer (oder Jodvinafer) im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, bis keine erhebliche Volumänderung mehr stattfindet und destillirt das gebildete

Bromsalz mit Kali. Zur Trennung des Aethylamins vom gleichzeitig gebildeten Biäthylamin und Triäthylamin behandelt man das Gemenge der trocknen Basen mit Oxalvinester. Dabei verwandelt sich ersteres in schwer lösliches, krystallinisches Biäthyloxamid, welches beim Destilliren mit Kali reines Aethylamin gibt, während das Biäthylamin in flüssigen Biäthylamin-Vinester übergeführt wird und das Triäthylamin unverändert bleibt. Hofmann. — 3. Man leitet in ein siedendes, in einem mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Kolben befindliches Gemisch von gleichen Maassen Jodvinafer und absolutem Weingeist so lange trocknes Ammoniakgas, bis Wasser in einer Probe keine Trübung mehr hervorbringt, verdunstet darauf zur Trockne und destillirt mit Kali, wobei man die Aethylamindämpfe zunächst durch ein mit Kalistückchen gefülltes U-förmiges Rohr führt und dann in einem zweiten erkälteten Rohr verdichtet. Wöhler und Dünhaupt (*Ann. Pharm.* 86, 374). — 4. Man leitet dampfförmige wasserfreie Schwefelsäure in Vinäther, schüttelt das Product mit Wasser, entfernt die Aetherschicht und sättigt die wässrige Flüssigkeit mit trocknem Ammoniakgas. Das gebildete äthaminschwefelsaure Ammoniak wird bis zur Entfernung des Ammoniaks mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gekocht und darauf mit Kali erhitzt, um das Aethylamin abzudestilliren. Strecker. — 5. Man verdampft das durch Destillation von Weingeist, Braunstein und Schwefelsäure erhaltene aldehydhaltige Destillat mit der erforderlichen Menge saurem schwefligsaurem Ammoniak zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Kalkhydrat unter möglichst rascher und starker Erhitzung. Die übergehenden Dämpfe werden in Salzsäure aufgefangen. Man erhält eine Lösung von Salmiak und salzsaurem Aethylamin, die man im trocknen Zustande durch Aetherweingeist trennt, welcher nur das letztere löst. Aus dem salzsauren Salz wird durch Destillation mit Kali die freie Base gewonnen. Gössmann. — 6. Man erhitzt gleiche Maasse Salpetervinester, Weingeist und starkes wässriges Ammoniak in nur zu 2/3 angefüllten Röhren 3 Stunden lang auf 100°, dampft das Product mit Schwefelsäure ein, wobei man zuletzt auf 120° erhitzt, zieht die Salzmasse mit kochendem Weingeist aus, verdunstet die weingeistige Lösung zur Trockne und nimmt nochmals in absolutem Weingeist auf. Die Lösung enthält ein Gemenge von schwefelsaurem Aethylamin, -Biäthylamin und -Triäthylamin. Man dunstet den Weingeist ab, destillirt mit Kali und sättigt das nicht zu concentrirte Destillat in der Wärme mit krystallisirter Pikrinsäure. Beim Erkalten krystallisiren zuerst gelbe Nadeln von pikrinsaurem Triäthylamin, dann bei weiterem Verdunsten kurze, braune Prismen von pikrinsaurem Aethylamin, während pikrinsaures Biäthylamin in der Mutterlauge bleibt. Lea (*N. Sill. Am. J.* 32, 25).

Eigenschaften. Wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,6964 spec. Gew. bei 8°. Siedet bei 18°,7. Erstarrt nicht in einem Gemisch von Vinäther und fester Kohlensäure. Dampfdichte im Mittel (nach Izarn) 1,58. Bläut geröthetes Lackmus stark. Riecht sehr stark und ammoniakalisch. Schmeckt so ätzend wie Kali.

			Wurtz		Maass	Dichte
4 C	24	54,3	54,4	C-Dampf	4	1,6640
N	14	31,2	31,1	N-Gas	1	0,9706
7 H	7	15,5	15,9	H-Gas	7	0,4851
C^4NH^7	45	100,0		Aethylamindampf	2	3,1197
					1	1,5598

Zersetzungen. 1. Beim Durchleiten von dampfförmigem Aethylamin durch ein glühendes Porcellanrohr bilden sich Blausäure, Ammoniak und ein permanentes Gas, welches aus Wasserstoff mit beigemengten Spuren von Stickstoff und Kohlenwasserstoff besteht. Wurtz. — 2. *Jod* löst sich in wässrigem Aethylamin mit schwarz-

blauer Farbe unter Bildung von Bijodäthylamin und etwas Hydriod-Aethylamin. — *Brom* und *Chlor* verhalten sich ähnlich. Es entstehen Bibromäthylamin resp. Bichloräthylamin. WURTZ. — 3. Beim Einwirken von *salpetriger Säure* auf Aethylamin erfolgt Zersetzung unter Bildung von Salpetrig-Vinester, Wasser und Stickstoff. $C^4NH^7 + 2NO^3 = C^4H^5O, NO^3 + 2N + 2HO$. HOFMANN. — 4. Beim Einwirken von gasförmigem *Chlorcyan* entsteht Cyanäthylamid, $C^6N^2H^6 = C^4NH^6(C^2N)$, neben salzsaurem Aethylamin. CAHOURS und CLOËZ (*Compt. rend.* 38, 354). — 5. *Cyansäure* und Aethylamin bilden Aethylharnstoff. WURTZ. — 6. *Cyan-Vinester* und Aethylamin vereinigen sich zu Biäthylharnstoff. WURTZ. — 7. Beim Einwirken von *Essig-Vinester* auf Aethylamin entsteht Aethylacetamid.— *Oxalvinester* und Aethylamin geben Aethyloxamid. WURTZ.

Verbindungen. Das Aethylamin mischt sich mit *Wasser* in jedem Verhältniss unter starker Erwärmung zu einer etwas dicklichen Flüssigkeit. Es treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt die Lösungen der Magnium-, Chrom-, Uran-, Mangan-, Wismuth-, Zink-, Zinn-, Eisen- und Kupfersalze wie das Ammoniak; jedoch löst sein Ueberschuss das Kupferoxyd etwas schwieriger. Kadmium-, Nickel- und Kobaltsalze werden permanent gefällt. Alaunlösung wird gefällt, aber der flockige Niederschag löst sich im Ueberschuss des Aethylamins. WURTZ. — Das Aethylamin fällt ferner Cer-, Süsserde-, Zirkonerde- und Antimonoxydsalze. Sein Ueberschuss löst die in den Lösungen von Zweifach-Chlorzinn, Dreifach-Chlorgold und Anderthalb-Chlorruthenium bei geringerem Zusatz entstehenden Fällungen. LEA (*N. Sill. Am. J.* 33, 80 und 86).

Kohlensaures Aethylamin. — a. *Wasserfreies.* — Erkältetes Aethylamin erstarrt beim Einleiten von trockner Kohlensäure zu einer weissen, pulvrigen Masse. Diese löst sich leicht in Wasser. Die Lösung fällt Chlorcalcium erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen. WURTZ.

			WURTZ
5 C	30	44,77	44,37
N	14	20,89	—
7 H	7	10,44	10,65
2 O	16	23,90	—
C^4NH^7, CO^2	67	100,00	

b. *Normales.* C^4NH^7, HO, CO^2. — Destillirt man ein trocknes Gemenge von salzsaurem Aethylamin und kohlensaurem Natron, so geht eine stark alkalische Flüssigkeit über, die krystallinisch erstarrt. WURTZ. Die Analyse ergab mehr C und H, als der angegebenen Formel entspricht.

Schwefelsaures Aethylamin. — Unkrystallinische, zerfliessliche Masse. Leicht löslich in Weingeist. WURTZ.

Zweifach-Hydrothion-Aethylamin. — Man leitet trocknes Hydrothiongas zu erkältetem, wasserfreiem Aethylamin. Farblose, leicht schmelzbare, flüchtige Krystalle, die an der Luft gelb werden und zerfliessen. WURTZ.

Salzsaures Aethylamin. — Darstellung s. oben. Krystallisirt aus Weingeist in breiten, sehr zerfliesslichen Blättchen. Schmelzen bei 76—80° und erstarren wieder zu einer halbdurchsichtigen, krystallinischen Masse. Bei 315—320° stösst das geschmolzene Salz Dämpfe aus und erstarrt nun beim Erkalten michweiss und völlig unkrystallinisch. So umgeändert schmilzt es erst bei 260° wieder. WURTZ.

			WURTZ, Mittel
4 C	24	29,44	29,22
N	14	17,20	—
8 H	8	9,82	9,96
Cl	35,5	43,54	43,58
C^4NH^7,HCl	81,5	100,00	

Behandelt man die wässrige Lösung mit Kaliumamalgam, so entsteht kein Aethylaminamalgam, sondern das Aethylamin geht unter Wasserstoffentwicklung in Lösung. WURTZ. — Chlorgas zersetzt das salzsaure Aethylamin in concentrirter wässriger Lösung zu Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Salmiak. GEUTHER und HOFACKER (*Ann. Pharm.* 108, 51).

Salpetersaures Aethylamin. — Krystallisirt schwierig in sehr zerfliesslichen Schuppen. WURTZ.

Phosphorsaure Aethylamin-Bittererde. — In einer gemischten Lösung von Aethylaminsalz und Bittererdesalz erzeugt phosphorsaures Natron einen voluminösen, allmälig krystallinisch werdenden Niederschlag. Derselbe verliert schon über Schwefelsäure sämmtliches Wasser und einen Theil des Aethylamins, von dem ein anderer Theil bei 100° entweicht. E. MEYER.

Schwefelsaure Aethylamin-Bittererde. — Eine gemischte und bis zur Syrupsdicke verdunstete Lösung von schwefelsaurer Bittererde und überschüssigem schwefelsaurem Aethylamin setzt beim Stehen durchsichtige Säulen ab, die man mit Weingeist wäscht und umkrystallisirt. Halten 36,52 Proc. SO^3 und 8,96 MgO (Rechn. für MgO, $C^4NH^7,HO,2SO^3 + 7Aq$ = 36,86 SO^3 und 9,26 MgO). E. MEYER.

Schwefelsaure Aethylamin-Thonerde. — Man versetzt zweifach-schwefelsaure Thonerde mit Aethylamin und krystallisirt das sich ausscheidende Krystallpulver aus kochendem Wasser um, oder man verdampft eine gemischte Lösung von zweifach-schwefelsaurer Thonerde und salzsaurem Aethylamin zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus, löst ihn dann in Wasser und verdampft zur Krystallisation. Im ersteren Falle erhält man mit Würfelflächen combinirte Oktaëder, im letzteren Prismen, die aber beim nochmaligen Umkrystallisiren ebenfalls oktaëdrische Formen liefern. Lösen sich bei 25° in 6,89 Th. Wasser. STENNER und KANMER (*Ann. Pharm.* 91, 172).

			STENNER u. KANMER
C^4NH^7,HO	74	11,21	—
Al^2O^3	51,4	10,68	11,00
4 SO^3	160	33,24	33,38
24 HO	216	44,87	45,30
$Al^2O^3,C^4NH^7,HO,4SO^3+24Aq$	481,4	100,00	

Molybdänsaures Aethylamin. — Die Auflösung von Molybdänsäure in Aethylamin gibt beim Verdunsten über Chlorcalcium weisse Schuppen, die beim Aufbewahren unter Verlust von Aethylamin braunroth werden. E. Meyer.

Phosphor-molybdänsaures Aethylamin. — Gelber, flockiger Niederschlag. E. Meyer.

Chlorquecksilber-salzsaures Aethylamin. — Krystallisirt aus der gemischten weingeistigen Lösung der Bestandtheile beim Verdunsten in kleinen, weissen Flitterchen. Wurtz.

			Wurtz
4 C	24	11,06	11,01
N	14	6,45	—
8 H	8	3,69	3,88
2 Cl	71	32,71	32,71
Hg	100	46,09	—
$C^4NH^7,HCl,HgCl$	217	100,00	

Cyanquecksilber-salzsaures Aethylamin. — Man verdunstet eine gemischte wässrige Lösung von Cyanquecksilber und salzsaurem Aethylamin. Farblose, luftbeständige Blättchen von unangenehm metallischem Geschmack. Leicht löslich in kaltem Weingeist. Halten 59,6 Proc. Hg (Rechn. für $C^4NH^7,HCl,2\,HgCy$ = 59,96 Hg). Kohl und Swoboda (*Ann. Pharm.* 81, 342).

Chlorgold-salzsaures Aethylamin. — Goldgelbe Prismen, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und Vinäther lösen. Wurtz.

			Wurtz
4 C	24	6,20	6,21
N	14	3,63	—
8 H	8	2,06	2,38
4 Cl	142	36,69	36,83
Au	199	51,42	51,39
$C^4NH^7,HCl,AuCl^3$	387	100,00	

Schwefelsaures Platinoxydul Aethylamin. — Wird durch Zersetzung von Einfach-Chlorplatin-Aethylamin „b“ mit Schwefelsäure erhalten. Farblose, lockere Krystalle. Wurtz.

			Wurtz
8 C	48	20,22	20,12
2 N	28	11,83	—
14 H	14	5,92	6,04
Pt	98,6	41,67	41,40
SO^4	48	20,36	—
$2\,C^4NH^7,PtO,SO^3$	236,6	100,00	

Einfach-Chlorplatin-Aethylamin. — a. *Mit 1 At. Aethylamin.* — Aethylamin und Einfach-Chlorplatin vereinigen sich unter starker Erwärmung. Rehfarbenes Pulver. Wurtz.

			Wurtz
4 C	24	13,40	13,51
N	14	7,81	—
7 H	7	3,90	4,02
Cl	35,5	19,84	—
Pt	98,6	55,05	54,75
$C^4NH^7,PtCl$	179,1	100,00	

b. *Mit 2 At. Aethylamin.* — Man löst „a“ in überschüssigem Aethylamin und verdunstet zur Krystallisation. Farblose Krystalle, welche sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen. WURTZ.

			WURTZ, Mittel
8 C	48	19,82	20,15
2 N	28	11,56	—
16 H	16	6,62	7,15
2 O	16	6,62	—
Cl	35,5	14,66	14,40
Pt	98,6	40,72	40,23
$2C^4NH^7,PtCl + 2HO$	242,1	100,00	

Zweifach-Chlorplatin-salzsaures Aethylamin. — Der in einer gemischten concentrirten Lösung von Zweifach-Chlorplatin und salzsaurem Aethylamin durch Zusatz von Weingeist entstehende gelbe Niederschlag krystallisirt aus kochendem Wasser in dunkelorangegelben Rhomboëdern. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 93, 272 mit näheren krystallographischen Angaben von SCHABUS. Hält 39,34 Proc. Pt (Rechn. für $C^4NH^7,HCl,PtCl^2$ = 39,30 Pt). HOFMANN.

Einfach-Chlorpallad-Aethylamin. — a. *Mit 1 At. Aethylamin.* $C^4NH^7,PdCl$. — Aethylamin erzeugt in einer Lösung von Einfach-Chlorpalladium einen röthlichgelben krystallinischen Niederschlag, der sich in überschüssigem Aethylamin farblos löst und daraus durch Salzsäure als blassgelber, bald krystallinisch und dunkelgelb werdender Niederschlag wieder gefällt wird. H. MÜLLER (*Ann. Pharm.* 86, 367).

b. *Mit 2 At. Aethylamin.* $2C^4NH^7,PdCl$. — Die Lösung von „a“ in Aethylamin gibt beim Verdunsten farblose Prismen. H. MÜLLER.

Einfach-Chlorpallad-Aethylamin-Ammoniak. $NH^3,C^4NH^7,PdCl$. — Einfach-Chlorpallad-Ammoniak „b“ (III. 789) löst sich in Aethylamin unter Erwärmung. Beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle ab. H. MÜLLER. Analytische Belege für die aufgestellten Formeln der Chlorpallad-Aethylamin-Verbindungen sind nicht vorhanden.

Einfach-Chlorpallad-salzsaures Aethylamin. $C^4NH^7,HCl,PdCl$. Krystallisirt beim Verdunsten einer gemischten wässrigen Lösung von salzsaurem Aethylamin und Einfach-Chlorpalladium. Schwarze, im durchfallenden Lichte rothe, federfahnenartig gruppirte Krystalle. Geben ein rothbraunes Pulver. Halten 31,26 Proc. Pd (Rechn. 31,25 Pd). RECKENSCHUSS (*Ann. Pharm.* 83, 343).

Essigsaures Aethylamin. — Zur Darstellung leitet man dampfförmiges Aethylamin in Eisessig. Sehr zerfliessliche Krystallmasse. WURTZ.

Oxalsaures Aethylamin. — Zwei- und zweigliedrige Prismen. WURTZ.

			WURTZ
12 C	72	40,00	40,28
2 N	28	15,55	15,58
16 H	16	8,88	9,01
8 O	64	35,57	—
$2C^4NH^7,C^4H^2O^8$	180	100,00	

* Bijodäthylamin. $C^4NH^5J^2 = (C^4H^5)J^2N$. (V. 82.)

A. Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 30, 443; *Ann. Pharm.* 76, 328.

Bringt man Jod mit wässrigem Aethylamin zusammen, so scheidet sich schwarzblaues flüssiges Bijodäthylamin aus, während Hydriod-Aethylamin gelöst bleibt. Es entwickelt beim Destilliren Jod und lässt einen kohligen Rückstand. Alkalien zersetzen unter Bildung von Jodmetall, jodsaurem Salz und einem gelben krystallinischen Körper von nicht gekannter Zusammensetzung. Wurtz.

			Wurtz, Mittel
4 C	24	8,08	8,17
N	14	4,72	—
5 H	5	1,68	1,93
2 J	254	85,52	86,38
$C^4NH^5J^2$	297	100,00	

* Bichloräthylamin. $C^4NH^5Cl^2 = (C^4H^5)Cl^2N$.

A. Wurtz. Literat. s. Bijodäthylamin.

Man leitet in eine verdünnte wässrige Lösung von Aethylamin, welche sich in einem Glasrohr befindet, an dessen unteres Ende ein engeres, unten zugeschmolzenes Röhrchen angelöthet ist, Chlorgas. In dem engeren Röhrchen sammeln sich ölförmige Tropfen, die man mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium rectificirt. Bei 91° siedendes Oel, dessen Dämpfe zu Husten und Thränen reizen.

			Wurtz
4 C	24	21,05	21,12
N	14	12,29	—
5 H	5	4,38	4,51
2 Cl	71	62,28	62,28 im Mittel
$C^4NH^5Cl^2$	114	100,00	

Detonirt beim Erhitzen. Alkalien zersetzen zu Ammoniak, Essigsäure und Chlormetall. Wurtz.

Leitet man zu unter Wasser befindlichem Bichloräthylamin Hydrothiongas, so bildet sich salzsaures Aethylamin unter Abscheidung von Schwefel. $C^4NH^5Cl^2 + 4HS = C^4NH^7,HCl + 4S$. Baeyer (*Ann. Pharm.* 107, 281).

* Biäthylamin. $C^8NH^{11} = C^4(C^4H^5)NH^4,H^2 = (C^4H^5)^2HN$. (V. 82.)

A. W. Hofmann (1849). *Phil. Trans.* 1850, 1, 93; *Ann. Pharm.* 73, 91; *J. pr. Chem.* 48, 244; *Compt. rend.* 29, 184. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 66; *N. Ann. Chim. Phys.* 26, 246; *J. pr. Chem.* 83, 191 und 86, 360; *Chem. Centr.* 1861, 628. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 525; *Compt. rend.* 54, 252; *J. pr. Chem.* 87, 216; *Chem. Centr.* 1862, 841.

Biäthylammoniak.

Bildung. 1. Beim Einwirken von überschüssigem Bromvinafer (oder Jodvinafer) auf Aethylamin oder Ammoniak. Hofmann. — 2. Beim Erwärmen von Triäthylharnstoff (s. diesen) mit Kali. Hofmann. — 3. Beim Erhitzen von Salpetervinester mit wässrig-weingeistigem Ammoniak. Lea (*N. Sill. Am. J.* 32, 25).

Darstellung. 1. Das beim Erhitzen von Aethylamin oder Ammoniak mit überschüssigem Brom- oder Jodvinafer entstehende Salzgemenge (vergl. Aethylamin) wird mit Kali destillirt und das erhaltene wasserfreie Gemenge der Basen mit Oxalvinester versetzt. Dadurch wird das Aethylamin als krystallinisches

Biäthyloxamid ausgeschieden, das Biäthylamin in flüssigen Biäthyloxamin-Vinester verwandelt, das Triäthylamin aber unverändert gelassen. Letzteres wird im Wasserbade abdestillirt. Der vom Aethyloxamid abgetropfte Biäthyloxamin-Vinester, vereinigt mit demjenigen, welcher bei Behandlung des Destillationsrückstandes mit heissem Wasser, das nur das Aethyloxamid löst, ungelöst bleibt, wird durch fractionirte Destillation, bei welcher man das bei 260° Uebergehende gesondert auffängt, gereinigt. Er liefert beim Destilliren mit Kali reines Biäthylamin. HOFMANN. — 2. Zur Trennung des Biäthylamins von Aethylamin und Triäthylamin versetzt man die nicht zu concentrirte wässrige Lösung des Gemenges in der Wärme mit krystallisirter Pikrinsäure. Es krystallisirt beim Erkalten und bei weiterem Verdunsten zuerst pikrinsaures Aethylamin (siehe dieses) in gelben Nadeln, dann pikrinsaures Triäthylamin in braunen Prismen. Endlich trennt sich die Mutterlauge in zwei Schichten, deren untere braune strahlig krystallinisches pikrinsaures Biäthylamin liefert, welches man mit Kali destillirt. LEA (*N. Sill. Am. J.* 32, 26).

Eigenschaften. Farblose, flüchtige, brennbare Flüssigkeit. Siedet bei 57°,5. HOFMANN.

Zersetzungen. Beim Behandeln mit *Jod* entsteht ein schwarzes, nicht explosives Oel. LEA (*N. Sill. Am. J.* 33, 80 und 86). — *Salpetrige Säure* zersetzt zu Salpetrig-Vinester, Stickstoff und Wasser. $(C^4H^5)^2HN + 3NO^3 = 2(C^4H^5O, NO^3) + HO + 2N$. A. RICHE (*Chim. pure* 1, 274; *Ann. Pharm.* 111, 91). — Beim Zusammentreffen mit *Cyanvinester* bildet sich Triäthylharnstoff (s. diesen). HOFMANN.

Verbindungen. Löst sich sehr leicht in *Wasser.* Die Lösung bläut geröthetes Lackmus stark. HOFMANN.

Gegen die Lösungen der Metallsalze verhält sich das Biäthylamin dem Aethylamin sehr ähnlich, nur fällt ersteres die Lösung des *Einfach-Chlorpalladium* nicht, löst auch Zinkoxyd nicht und Kupferoxyd nur spurweise. LEA (*N. Sill. Am. J.* 33, 80 und 86).

Chlorplatin-salzsaures Biäthylamin. — Orangerothe, ziemlich lösliche Körner. HOFMANN. Grosse, orangegelbe, zwei- und eingliedrige Krystalle. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 91, 33 mit näheren krystallogr. Angab. von J. MÜLLER. Weitere krystallogr. Angab. von SCHABUS s. *Wien. Akad. Ber.* 15, 200).

			HOFMANN
8 C	48	17,19	17,33
N	14	5,03	—
12 H	12	4,30	4 39
3 Cl	106,5	38,14	—
Pt	98,68	35,34	35,45
$(C^4H^5)^2HN,HCl,PtCl^2$	279,18	100,00	

Anhang zum Biäthylamin.

* Nitrosobiäthylin. $C^8N^2H^{10}O^2$. (V. 82.)

GEUTHER und KREUTZHAGE (1863). *Ann. Pharm.* 128, 151; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1863, 602; *Chem. Centr.* 1864, 62 und 240; *Bull. Soc. Chim.* 6, 382.

Bildung und Darstellung. Erwärmt man eine gemischte, völlig neutrale, concentrirte Lösung von Biäthylamin und salpetrigsaurem Kali in einem geräumigen,

mit einem Kühlaparat versehenen Kolben anfangs gelinde, später stärker, so sammelt sich in der erkälteten Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit mit aufschwimmendem Oel. Man sättigt das Destillat genau mit Schwefelsäure, destillirt, erwärmt das rückständige schwefelsaure Biäthylamin von Neuem mit salpetrigsaurer Kalilösung und wiederholt das angegebene Verfahren, bis nichts von dem Oel mehr erhalten wird. Die vereinigten Destillate, welche aus dem aufschwimmenden Oel und einer wässrigen Lösung desselben bestehen, werden so lange über Chlorcalcium rectificirt, bis neben viel Oel nur noch wenig Wasser vorhanden ist. Letzteres wird nun getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirend im Kohlensäurestrome destillirt, wobei das bei 176°,9 Uebergehende gesammelt wird. $C^8NH^{11} + NO^3 = C^8N^2H^{10}O^2 + HO$.

Eigenschaften. Schwach gelbliches Oel von 0,951 spec. Gew. bei 17°,5. Siedet bei 176°,9. Riecht eigenthümlich aromatisch und schmeckt brennend.

			Geuther u. Kreutzhage Mittel
8 C	48	47,1	46,7
2 N	28	27,4	28,0
10 H	10	9,8	9,8
2 O	16	15,7	—
$C^8N^2H^{10}O^2$	102	100,0	

Zersetzungen. Das Nitrosobiäthylin färbt sich an der Luft allmälig dunkler. Versetzt man mit etwas *Wasser* und leitet in das Gemisch trocknes Salzsäuregas, so erfolgt Lösung. Beim Erwärmen entwickelt sich viel Stickoxyd und der beim Verdunsten im Wasserbade bleibende Rückstand ist salzsaures Biäthylamin. $C^8N^2H^{10}O^2 + HO = C^8NH^{11} + NH^3$. — $3\,NO^3 = NO^5 + 2\,NO^2$. Geuther und Kreutzhage.

* Triäthylamin. $C^{12}NH^{15} = C^4(C^4H^5)^2NH^3, H^2 = (C^4H^5)^3N$. (V. 82.)

A. W. Hofmann (1849). *Phil. Trans.* 1, 93; *Chem. Centr.* 1850, 692; *Ann. Pharm.* 73, 91. — *Ann. Pharm.* 103, 352; *Chem. Soc. Qu. J.* 10, 208; *J. pr. Chem.* 72, 269 und 458; *Chem. Centr.* 1857, 957. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 66; *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 246; *J. pr. Chem.* 83, 191 und 86, 360; *Chem. Centr.* 1861, 628. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 525; *Compt. rend.* 54, 252; *J. pr. Chem.* 87, 216; *Chem. Centr.* 1862, 841.

C. Lea. *N. Sill. Am. J.* 32, 25 und 34, 66; *Chem. Centr.* 1863, 75; *J. pr. Chem.* 86, 776.

Bildung. 1. Beim Einwirken von überschüssigem Brom- oder Jodvinafer auf Biäthylamin, Aethylamin oder Ammoniak. Hofmann. — 2. Beim Erwärmen von Cyanvinester mit weingeistigem Aethyloxyd-Natron. $C^4H^5O,C^2NO + 2\,(C^4H^5O, NaO) = (C^4H^5)^3N + 2(NaO,CO^2)$. Hofmann. — 3. Beim Erhitzen von Salpetervinester mit wässrig-weingeistigem Ammoniak. Lea.

Darstellung. 1. Man destillirt das Hydrobrom- resp. Hydriodsalz mit Kali. Hofmann. Ueber die Trennung von meistens beigemengtem Aethyl- und Biäthylamin vergl. diese. — 2. Man digerirt Cyanvinester einige Stunden bei gelinder Wärme mit einer möglichst gesättigten Lösung von Natrium in absolutem Weingeist, destillirt darauf, dampft das Destillat mit Salzsäure zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Kali. Hofmaan. — 3. Man erhitzt 3 Maass Salpetervinester mit 3 Maass gesättigtem wässrigem Ammoniak und 2 Maass Weingeist in zugeschmolzenen Röhren 4 Stunden auf 100°, neutralisirt das Product mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne, destillirt den Rückstand mit weingeistigem Natron, fängt die übergehenden Basen in einem erkälteten Gemenge von 3 Maass Salpetervinester und 2 Maass Weingeist auf, erhitzt

damit von Neuem 10—12 Stunden auf 80—90° und wiederholt die übrigen Operationen in der eben beschriebenen Weise. Die wässrige Lösung des Basengemenges wird in der Wärme mit Pikrinsäure gesättigt, worauf beim Erkalten und späterem Verdunsten pikrinsaures Triäthylamin mit nur wenig beigemengtem pikrinsaurem Aethylamin krystallisirt, während das Biäthylaminsalz in der Mutterlauge bleibt. Das Krystallgemenge wird mit Kali destillirt und die mässig concentrirte wässrige Lösung mit $^1/_{10}$ Maass Vinäther geschüttelt. Dieser nimmt alles Triäthylamin auf, während das Aethylamin in Wasser gelöst bleibt. Lea.

Eigenschaften. Farbloses, brennbares Oel, leichter als Wasser und bei 91° siedend. Hofmann. Riecht angenehm ammoniakalisch. Lea.

Verbindungen. Das Triäthylamin löst sich nur wenig in *Wasser.* — Es fällt die Lösungen der Bittererde-, Thonerde-, Beryllerde-, Zirkonerde-, Cer-, Uran-, Chrom-, Zink-, Kadmium-, Kupfer-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Quecksilber- und Silbersalze, ferner Dreifach-Chlorantimon, Einfach- und Zweifach-Chlorzinn und Dreifach-Chlorgold. Sein Ueberschuss löst die entstandenen Niederschläge mit Ausnahme des leicht löslichen Thonerdehydrats nicht. Einfach- und Zweifach-Chlorplatin, sowie Einfach-Chlorpalladium werden nicht gefällt. Lea.

Schwefelsaures Triäthylamin. — Undeutlich krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Lea.

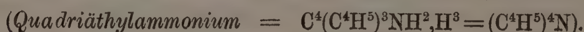
Salzsaures Triäthylamin. — Weisse, nicht zerfliessliche Blättchen. Entzündlich und unzersetzt flüchtig. Lea.

Salpetersaures Triäthylamin. — Unkrystallisirbar. Lea.

Chlorplatin-salzsaures Triäthylamin. — Grosse, morgenrothe, rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Hofmann.

			Hofmann
12 C	72	23,43	23,42
N	14	4,54	—
16 H	16	5,20	5,22
3 Cl	106,5	34,72	—
Pt	98,68	32,12	32,04
$(C^4H^5)^3N,HCl,PtCl^2$	307,18	100,00	

*Quadriäthylammonium-Verbindungen. (V. 82.)


(*Quadriäthylammonium* = $C^4(C^4H^5)^3NH^2,H^3 = (C^4H^5)^4N$).

A. W. Hofmann (1851). *Phil. Trans.* (1851) 2, 357; *Chem. Soc. Qu. J.* 4, 304; *Ann. Pharm.* 78, 253; *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 108; *J. pr. Chem.* 53, 390; *Chem. Centr.* 1851, 772.

Weltzien. *Ann. Pharm.* 86, 292. — *Ann. Pharm.* 91, 33; *J. pr. Chem.* 63, 318; *Chem. Centr.* 1854, 769; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 123.

A. Classen. *J. pr. Chem.* 93, 446.

Quadriäthylammoniumoxydhydrat. $(C^4H^5)^4NO,HO$. — Man versetzt eine gelinde erwärmte Lösung von Jod-Quadriäthylammonium so lange unter Umrühren mit frisch gefälltem Silberoxyd in kleinen Antheilen, bis die Farbe der Mischung einen Ueberschuss von letzterem erkennen lässt. Das Filtrat wird zuerst auf dem Wasserbade, später über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. Es setzt bei einer

gewissen Concentration lange, haarfeine, äusserst zerfliessliche Nadeln ab, die aber wieder verschwinden, und trocknet endlich zu einer halbfesten, sehr zerfliesslichen und begierig Kohlensäure anziehenden Masse ein. Diese gleicht in ihrem chemischen Verhalten durchaus dem Kalihydrat. Sie kann demselben in TROMMER's Zuckerprobe substituirt werden, sie treibt das Ammoniak aus ihren Salzen aus, zerlegt die Ester, verseift die Fette, und verhält sich gegen die durch Kali fällbaren Lösungen der Metallsalze (mit Ausnahme des Chromoxyds, das sich in seinem Ueberschuss nicht löst) genau wie dieses. — Kaliumamalgam und der galvanische Strom sind ohne Einwirkung auf die Base. Wird sie im trocknen Zustande auf 100° erwärmt, so zerfällt sie zu Triäthylamin, Wasser und Vinegas. $(C^4H^5)^4NO, HO = (C^4H^5)^3N + C^4H^4 + 2 HO$. Erhitzt man sie einige Stunden mit Jodvinafer zum Sieden, so entstehen Jod-Quadriäthylammonium und Weingeist. $(C^4H^5)^4NO, HO + C^4H^5J = (C^4H^5)^4NJ + C^4H^6O^2$. — Die Verbindungen des Quadriäthylammoniumoxyds mit *Kohlensäure*, *Phosphorsäure*, *Schwefelsäure*, *Salpetersäure*, *Salzsäure* und *Hydrobromsäure* krystallisiren sämmtlich, sind aber mit Ausnahme des Kohlensäuresalzes äusserst zerfliesslich. Sie werden entweder durch Sättigen der Base mit der betreffenden Säure, oder durch Doppelzersetzung erhalten. HOFMANN. Wird die Lösung des schwefelsauren Salzes mit cyansaurem Kali eingedampft, so entzieht Weingeist dem Rückstande kohlensaures Salz. BRÜNING (*Ann. Pharm.* 104, 200).

Jod-Quadriäthylammonium. — Jodvinafer und Triäthylamin vereinigen sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen auf 100° zu einer weissen Krystallmasse, die man durch Auflösen in kaltem Wasser und freiwilliges Krystallisiren reinigt. Grosse, scharf begrenzte, wasserfreie Krystalle.

			HOFMANN
16 C	96	37,34	37,41
N	14	5,45	—
20 H	20	7,78	7,71
J	127,1	49,43	49,28
$(C^4H^5)^4NJ$	257,1	100,00	

Beim Erhitzen zersetzt sich das Jod-Quadriäthylammonium grade auf in Jodvinafer und Triäthylamin, die sich aber, wenn man destillirend verfährt, in der Vorlage wieder vereinigen. — *Kali*lösung ist selbst bei längerem Kochen damit ohne Einwirkung. Dagegen zersetzen feuchtes *Silberoxyd* und *Silbersalze* rasch unter Bildung von Oxydhydrat resp. Oxydsalz (s. oben). — Das Jod-Quadriäthylammonium löst sich in *Wasser* und *Weingeist*, aber nicht in Vinäther. Es wird aus der wässrigen Lösung durch Kali gefällt. HOFMANN.

Dreifach-Jodquadriäthylammonium. — Entsteht bei Einwirkung der Luft auf eine Lösung von Jodquadriäthylammonium, wird aber rascher dargestellt durch Erhitzen der durch längere Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Jodäthyl in der Kälte erhaltenen Flüssigkeit mit Jod. Bläulich-schwarze, kleine Nadeln oder (bei sehr

langsamer Bildung) grosse, schöne, viergliedrige Prismen und Tafeln. (Näheres über Krystallform und optisches Verhalten von HAIDINGER s. *Ann. Pharm.* 91, 34). WELTZIEN.

			WELTZIEN, Mittel
16 C	96	18,79	18,02
N	14	2,74	2,39
20 H	20	3,91	4,53
3 J	381	74,56	74,90
$(C^4H^5)^4NJ^3$	511	100,00	

Beim Kochen mit *Kali*lösung zersetzt sich ein Theil unter Bildung von Jodkalium, jodsaurem Kali, Jodoform und wahrscheinlich auch von Triäthylamin. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus der weingeistigen Lösung sämmtliches Jod unter Bildung von salpetersaurem Quadriäthylammoniumoxyd. — Kalter *Weingeist* löst die Krystalle schwer, kochender leicht. Sie lösen sich gut in *wässrigem Jodkalium* und *Hydriod-Ammoniak*. WELTZIEN.

Wolframsaures Quadriäthylammoniumoxyd. $(C^4H^5)^4NO,2WoO^3$. — Man trägt überschüssige frisch gefällte Wolframsäure in wässriges Quadriäthylammoniumoxydhydrat, unterstützt die Einwirkung durch Erwärmen, filtrirt und verdunstet das Filtrat über Schwefelsäure zur Krystallisation. — Weisse, etwas zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche, Lackmus schwach röthende Krystallmasse. Hält bei 100° getrocknet im Mittel 62,63 Proc. WoO^3 und 37,25 $(C^4H^5)^4NO$ (Rechn. 62,98 WoO^3 und 37,02 $(C^4H^5)^4NO$). CLASSEN.

Molybdänsaures Quadriäthylammoniumoxyd. $(C^4H^5)^4NO, 2MoO^3 + 3HO$. — Man verdampft wässriges Oxydhydrat mit überschüssiger frisch gefällter Molybdänsäure auf dem Wasserbade langsam zur Trockne, löst den Rückstand in warmem Wasser, filtrirt und verdunstet das Filtrat über Schwefelsäure. — Weisse, sehr zerfliessliche, allmälig sich bläulich färbende Krystallmasse. Löst sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist und röthet Lackmus stark. Hält bei 100° getrocknet im Mittel 45,66 Proc. MoO^3, 8,90 HO und 45,10 $(C^4H^5)^4NO$ (Rechn. 45,90 MoO^3, 8,85 HO und 45,25 $(C^4H^5)^4NO$). CLASSEN.

Chromsaures Quadriäthylammoniumoxyd. — a. *Einfach.* $(C^4H^5)^4NO, CrO^3$. — Wässriges Jod-Quadriäthylammonium wird mit frisch gefälltem chromsaurem Silberoxyd behandelt und das gelbe Filtrat vom abgeschiedenen Jodsilber über Schwefelsäure verdunstet. — Dunkelfarbiger Syrup. Löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Vinäther. Hält 26,82 Proc. CrO^3 (Rechn. 26,69 CrO^3). Beim Erhitzen entsteht Aldehyd. CLASSEN.

b. *Zweifach.* $(C^4H^5)^4NO, 2CrO^3$. — Versetzt man Quadriäthylammoniumoxydhydrat mit concentrirter wässriger Chromsäure, so scheidet sich unter starker Erwärmung ein Oel ab, dessen wässrige Lösung beim Verdunsten dunkel gefärbte Krystalle liefert. Hält im Mittel 42,65 Proc. CrO^3 (Rechn. 42,13 CrO^3). Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam, beim Erhitzen mit Explosion unter Bildung von Essigsäure. CLASSEN.

Uebermangansaures Quadriäthylammoniumoxyd. — Entsteht beim Zusammenbringen von übermangansaurem Silberoxyd mit wässrigem Jod-Quadriäthylammonium, zersetzt sich aber sofort wieder unter Bildung von Aldehyd, Jodoform und anderen Producten. CLASSEN.

Arsensaures Quadriäthylammoniumoxyd. $(C^4H^5)^4NO, AsO^5$. — Man neutralisirt Quadriäthylammoniumoxydhydrat mit wässriger Arsensäure, verdunstet über Schwefelsäure und reinigt die erhaltene Krystallmasse durch nochmaliges Umkrystallisiren. — Undurchsichtige, weisse, wachsweiche, krystallinische Masse. Schmilzt bei 45° und zersetzt sich über 100° unter reichlicher Entwicklung von Aldehyd. Hält im Mittel 45,63 Proc. AsO^5 und 54,57 $(C^4H^5)^4NO$ (Rechn. 45,46 AsO^5 und 54,54 $(C^4H^5)^4NO$). CLASSEN.

Antimonsaures Quadriäthylammoniumoxyd. $2(C^4H^5)^4NO, SbO^5$. — Man verdampft überschüssige frisch gefällte Antimonsäure mit wässrigem Quadriäthylammoniumoxydhydrat langsam und unter fortwährendem Rühren zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser, filtrirt (dies gelingt erst nach mehrwöchentlichem Stehen an einem warmen Orte) und verdunstet das Filtrat über Schwefelsäure. — Weisse, äusserst zerfliessliche Krystallmasse. Hält 37,04 Proc. SbO^5 und 62,87 $(C^4H^5)^4NO$ (Rechn. 37,04 SbO^5 und 62,96 $(C^4H^5)NO$). Bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—250° wird Weingeist, in höhercr Temperatur Aldehyd entwickelt. CLASSEN.

Zinnsaures Quadriäthylammoniumoxyd. — Zur Darstellung verfährt man genau wie beim antimonsauren Salz. — Farblose, stark Licht brechende Quadratoktaëder. Concentrirte Salz- oder Salpetersäure zersetzen langsam unter Bildung von sauren Salzen von wechselnder Zusammensetzung. So wurde ein Salz mit 75,19—75,22 Proc. SnO^2 (Rechn. für $(C^4H^5)^4NO, 6SnO^2 + HO$: 75,13 SnO^2) und ein anderes mit 76,88 Proc. SnO^2 (Rechn. für $(C^4H^5)^4NO, 7SnO^2 + 2HO$: 76,85 SnO^2) erhalten. CLASSEN.

Jodquecksilber-Jodquadriäthylammonium. a. $(C^4H^5)^4NJ, 2HgJ$. — Man behandelt weingeistiges Dreifach-Jodquadriäthylammonium in der Wärme mit metallischem Quecksilber. Beim Erkalten krystallisiren hellgelbe, glänzende Schuppen, die sich kaum in Wasser, besser in kochendem Weingeist lösen. $(C^4H^5)^4NJ^3 + 2Hg = (C^4H^5)^4NJ, 2HgJ$. Halten 53,85 Proc. J und 28,44 Hg (Rechn. 53,58 J und 28,13 Hg). RISSE (*Ann. Pharm.* 107, 223).

b. $(C^4H^5)^4NJ, 5HgJ$. — Einfach-Jodquecksilber verwandelt sich beim Kochen mit wässrigem Jod-Quadriäthylammonium in ein gelbes, schweres Oel, das beim Erkalten zu einer spröden Krystallmasse erstarrt. Hält 53,99—54,34 Proc. J (Rechn. 54,61 J). HOFMANN.

c. $(C^4H^5)^4NJ + (C^4H^5)^3(C^4H^4Hg)NJ + 7HgJ$. — Erhitzt man 1 Th. mit Wasser angeriebenes Chlorquecksilber-Amidquecksilber (weissen Präcipität) mit 1 1/2 Th. Jodvinafer mehrere Tage im Wasserbade, so scheiden sich goldgelbe, reguläre Krystalle aus, umgeben von einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Doppelverbindungen von Einfach-Jodquecksilber mit Hydriod-Aethylamin, -Biäthylamin

und -Triäthylamin, sowie mit Jodquadriäthylammonium enthält, während in der aufschwimmenden wässrigen Schicht Einfach-Chlorquecksilber, Salmiak und chlorquecksilber-salzsaures Aethylamin gelöst sind. Sie werden durch Waschen mit warmem absolutem Weingeist gereinigt. Schmelzen bei 150°. SONNENSCHEIN (*Ann. Pharm*, 101. 20).

			SONNENSCHEIN, Mittel
32 C	192	8,72	7,88
2 N	28	1,27	1,32
39 H	39	1,78	1,69
9 J	1143	51,86	50,90
8 Hg	800	36,37	36,17
$C^{32}N^2H^{39}Hg^8J^9$	2202	100,00	

Die Krystalle werden im *Sonnenlicht* zersetzt unter Abscheidung von Quecksilber. — *Brom* und *Chlor* scheiden daraus alles Jod ab unter Bildung fettglänzender Krystalle. — *Salpetersäure* fällt Einfach-Jodquecksilber. — Aus der Lösung in heisser *Salzsäure* schiessen grüngelbe, seideglänzende Krystalle an. — *Jodkalium* und *Jod-Quadriäthylammonium* lösen unter Abscheidung von Quecksilber. — Bei Behandlung mit feuchtem *Silberoxyd* und Wasser wird eine alkalische Flüssigkeit erhalten, die beim Verdunsten schwarze, krystallinische Schuppen einer Quecksilberverbindung ausscheidet, nach vorhergehendem Sättigen mit Salzsäure aber Krystalle von Chlorquecksilber-Chlorquadriäthylammonium liefert. — Die Krystalle sind in Wasser, Weingeist und Vinäther unlöslich. SONNENSCHEIN.

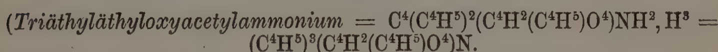
Chlorquecksilber-Chlorquadriäthylammonium. $(C^4H^5)^4NCl,5HgCl$. — Scheidet sich auf Zusatz von Einfach-Chlorquecksilber zu nahezu neutralem wässrigem Chlorquadriäthylammonium in schönen Blättchen aus, die sich in heissem Wasser und heisser wässriger Salzsäure leicht lösen und aus letzterer in fettglänzenden Platten krystallisiren. Halten 25,05 Proc. Cl und 59,01 Hg (Rechn. 25,20 Cl und 59,31 Hg). Bei Anwendung von stark überschüssigem Einfach-Chlorquecksilber fällt ein krystallinisches Gemenge von dieser und der entsprechenden Jodquecksilber-Doppelverbindung aus. HOFMANN.

Chlorgold-Chlorquadriäthylammonium. $(C^4H^5)^4NCl, AuCl^3$. — Fällt beim Vermischen der Lösungen von Dreifach-Chlorgold und Chlor-Quadriäthylammonium als schwach-krystallinisches, citronengelbes, in Wasser und Salzsäure nur wenig lösliches, aber aus heissem Wasser krystallisirbares Pulver nieder. Hält im Mittel 42,0 Proc. Au (Rechn. 41,96 Au). HOFMANN.

Chlorplatin-Chlorquadriäthylammonium. — Der durch Fällung erhaltene orangegelbe, krystallinische Niederschlag löst sich nicht in Vinäther, kaum in Weingeist, aber in vielem Wasser, aus dem er in Oktaëdern krystallisirt. HOFMANN. (Ueber Krystallform vergl. WELTZIEN, *Ann. Pharm.* 93, 272 und SCHABUS, *Wien. Akad. Ber.* 15, 200).

			Hofmann
16 C	96	28,63	28,89
N	14	4,20	—
20 H	20	5,95	6,08
3 Cl	106,5	31,78	—
Pt	98,68	29,44	29,27 im Mittel
$(C^4H^5)^4NCl, PtCl^2$	335,18	100,00	

* Triäthyläthyloxyacetylammonium-Verbindungen. (V. 82.)


(*Triäthyläthyloxyacetylammonium* = $C^4(C^4H^5)^2(C^4H^2(C^4H^5)O^4)NH^2, H^3$ = $(C^4H^5)^3(C^4H^2(C^4H^5)O^4)N$.

A. W. Hofmann (1862). *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 525; *Compt. rend.* 54, 252; *J. pr. Chem.* 87, 216; *Chem. Centr.* 1862, 841.

Erhitzt man Triäthylamin mit Chloressigvinester im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100°, so entsteht eine klebrige Masse, welche neben salzsaurem Triäthylamin vorzugsweise Chlor-Triäthyläthyloxyacetylammonium enthält. Zweifach-Chlorplatin fällt aus der wässrigen Lösung das in schönen Rhomben krystallisirende Platinsalz $(C^4H^5)^3(C^4H^2(C^4H^5)O^4)NCl,PtCl^2$, aus welchem durch Behandlung seiner Lösung mit Hydrothion und Verdunsten des Filtrats im Vacuum das *Chlorsalz* rein in langen, in Wasser und Weingeist äusserst löslichen Nadeln erhalten werden kann. Das *Goldsalz* $(C^4H^5)^3(C^4H^2(C^4H^5)O^4)NCl, AuCl^3$ krystallisirt in Nadeln, die bei 100° schmelzen.

Bei Behandlung des Chlorsalzes mit Silberoxyd wird nicht das entsprechende Oxydhydrat, sondern unter Austritt von Weingeist ein krystallinischer, sehr zerfliesslicher, Lackmus nicht verändernder Körper, $C^{16}NH^{17}O^4$, erhalten, dessen *salpetersaures Salz*, $(C^4H^5)^3(C^4H^3O^4)NO,NO^5$, sehr leicht löslich ist und aus seiner weingeistigen Lösung durch Vinäther in Nadeln gefällt wird, und dessen Platinsalz, $(C^4H^5)^3(C^4H^3O^4)NCl, PtCl^2$, in zwei- und eingliedrigen Prismen krystallisirt. Hofmann.

* Methyltriäthylammonium-Verbindungen. (V. 82.)


(*Methyltriäthylammonium* = $C^4(C^4H^5)^2(C^2H^3)NH^2,H^3$ = $(C^2H^3)(C^4H^5)^3N$.)

A. W. Hofmann (1851). *Phil. Trans.* 2, 357; *Ann. Pharm.* 78, 253; *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 103.

R. Müller. *Ann. Pharm.* 108, 1; *J. pr. Chem.* 76, 84; *Chem. Centr.* 1859, 119.

Methyltriäthylammoniumoxydhydrat. $(C^4H^5)^3(C^2H^3)NO, HO$. — Man zersetzt das Jodsalz in wässriger Lösung durch Silberoxyd und verdunstet das Filtrat im Vacuum. Weisse, krystallinische, sehr zerfliessliche Masse von bitterm und äusserst ätzendem Geschmack. Hofmann.

Jod-Methyltriäthylammonium. $(C^4H^5)^3(C^2H^3)NJ$. — Bildet sich durch directe Vereinigung von Triäthylamin mit Jodformafer schon bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich beim Sieden. Weisse Krystallmasse von höchst bitterm Geschmack, äusserst leicht löslich in Wasser und daraus durch Kali als allmälig erstarrendes Oel fällbar. Hofmann.

Dreifach-Jod-Methyltriäthylammonium. $(C^4H^5)^3(C^2H^3)NJ^3$. — Man erwärmt 1 At. der vorhergehenden Verbindung in weingeistiger Lösung mit 2 At. Jod. Beim Erkalten krystallisiren blauviolette,

quadratische Blättchen, die bei 62° schmelzen. Halten 76,38 Proc. J (Rechn. 76,66 J). Müller.

Chlorplatin-Chlor-Methyltriäthylammonium. $(C^4H^5)^3(C^2H^3)NCl, PtCl^2$. — Schöne Krystalle. Halten 30,48 Proc. Pt (Rechn. 30,70 Pt). Hofmann.

* Aethyltrimethylammonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Aethyltrimethylammonium* = $C^4(C^2H^3)^3NH^2, H^3 = (C^4H^5)(C^2H^3)^3N$.)

R. Müller (1858). *Ann. Pharm.* 108, 1; *J. pr. Chem.* 76, 84; *Chem. Centr.* 1859, 119.

Dreifach-Jodäthyltrimethylammonium. — Man erwärmt 1 At. Einfach-Jodäthyltrimethylammonium (durch directe Vereinigung von Trimethylamin mit Jodvinafer zu erhalten) in weingeistiger Lösung mit 2 At. Jod. Beim Erkalten krystallisiren blauviolette, sehr zerfliessliche, rhombische Prismen. Schmelzen bei 64° unzersetzt zu einem dunkelvioletten Oel. Lösen sich ziemlich leicht in Weingeist. Wasser zersetzt augenblicklich in Einfach- und Fünffach-Jodäthyltrimethylammonium.

			Müller
10 C	60	12,79	12,54
N	14	2,98	—
14 H	14	2,98	3,12
3 J	381	81,25	80,91
$(C^4H^5)(C^2H^3)^3NJ^3$	469	100,00	

Fünffach-Jodäthyltrimethylammonium. — Man behandelt Einfach- oder Dreifach-Jodäthyltrimethylammonium in erwärmter weingeistiger Lösung mit überschüssigem Jod. Grüne, metallisch glänzende, viergliedrige Blättchen. (Näheres über Krystallform und optisches Verhalten von Schabus s. *Ann. Pharm.* 108, 3.) Schmelzen bei 68°. Müller.

			Müller
10 C	60	8,30	8,17
N	14	1,94	—
14 H	14	1,94	2,34
5 J	635	87,82	87,75
$(C^4H^5)(C^2H^3)^3NJ^5$	723	100,00	

* Bromoäthyltrimethylammonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Bromoäthyltrimethylammonium* = $C^4(C^2H^3)^3NBrH, H^3 = (C^4H^4Br)(C^2H^3)^3N$.)

A. W. Hofmann (1858). *Compt. rend.* 47, 558; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 356; *Chem. Gaz.* 1858, 434; *Chem. Centr.* 1858, 913.

Brom-Bromoäthyltrimethylammonium. $(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3NBr$. — Man erwärmt Trimethylamin in wässriger oder weingeistiger Lösung mit überschüssigem Zweifach-Bromvine einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 40—50°. Es scheidet sich ein weisses Salz aus, von dem noch mehr gewonnen wird, wenn man den Ueberschuss des Zweifach-Bromvine abdestillirt, darauf zur Trockne bringt und den Rückstand mit kaltem, wasserfreiem Weingeist wäscht. Durch

Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist erhält man weisse Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Wasser, nicht in Vinäther lösen. — Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässrigen Lösung nur die Hälfte des Broms unter Bildung von *salpetersaurem Bromoäthyltrimethylammoniumoxyd*. Bei Behandlung mit Silberoxyd dagegen wird alles Brom gebunden, und es entsteht *Vinyltrimethylammoniumoxydhydrat*.

Chlorgold - Chlor - Bromoäthyltrimethylammonium. $(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3NCl,AuCl^3$. — Scheidet sich auf Zusatz von Dreifach-Chlorgold zu der durch Zersetzung des wässrigen Bromsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltenen und mittelst Salzsäure vom überschüssigen Silber befreiten Flüssigkeit in goldgelben Nadeln aus.

Chlorplatin - Chlor - Bromoäthyltrimethylammonium. $(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3NCl,PtCl^2$. — Oktaëdrische, schwer lösliche Krystalle. HOFMANN.

* Vinyltrimethylammonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinyltrimethylammonium* = $C^4(C^2H^3)^3NH^2,H = (C^4H^3)(C^2H^3)^3N$.)

A. W. HOFMANN (1858). Literat. siehe bei den Bromoäthyltrimethylammonium-Verbindungen.

Digerirt man Brom-Bromoäthyltrimethylammonium in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so enthält das stark alkalische Filtrat Vinyltrimethylammoniumoxydhydrat, das mit Hydrobromsäure ein zerfliessliches Bromsalz, mit Salzsäure und Zweifach-Chlorplatin ein oktaëdrisches Platinsalz = $(C^4H^3)(C^2H^3)^3NCl,PtCl^2$ und mit Dreifach-Chlorgold ein Goldsalz von entsprechender Zusammensetzung liefert. HOFMANN.

* Quadrivinylammonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Quadrivinylammonium* = $C^4(C^4H^3)^3NH^2$, H = $(C^4H^3)^4N$).

W. HEINTZ und J. WISLICENUS (1858). *Berl. Akad. Ber.* 1858, 520; *Pogg.* 115, 577; *J. pr. Chem.* 76, 116; *Chem. Centr.* 1859, 61; *Chim. pure* 1, 312.
v. BABO (1858). *J. pr. Chem.* 72, 88; *Chem Centr.* 1858, 216.

Tetrelallylammonium-Verbindungen, HEINTZ und WISLICENUS. *Tetracetylammonium*-Verbindungen, v. BABO.

Bildung. Erhitzt man Aldehyd-Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 120°, BABO, oder einige Tage im Kolben auf dem Wasserbade, HEINTZ und WISLICENUS, so enthält der Rückstand vorzugsweise Quadrivinylammoniumoxydhydrat. HEINTZ und WISLICENUS. BABO.

Quadrivinylammoniumoxydhydrat. — Man erhitzt Aldehyd-Ammoniak zuerst in einem mit langem, aufrecht stehendem Rohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Ammoniak stark nachgelassen hat, dann den entstandenen braunen Syrup unter wiederholtem Zusatz von Weingeist in einer offnen Schale bei der nämlichen Temperatur, bis ein anfangs vorhandener unangenehmer Geruch verschwunden ist. In der weingeistigen Lösung des braunen harzigen Rückstandes erzeugt sehr verdünnte Schwefelsäure einen flockigen, rasch zusammenballenden Niederschlag von schwefelsaurem Quadrivinylammoniumoxyd und schwefelsaurem Ammoniak. Diesen reinigt man nach dem Auswaschen mit absolutem Weingeist durch wiederholtes Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen durch starken Weingeist und scheidet dann daraus durch Versetzen der wässrigen Lösung mit Kalihydrat die freie Base als

körnigen Niederschlag aus. Zur Entfernung anhängenden Kalis löst man in Weingeist, sättigt mit Kohlensäure, verdunstet darauf zur Trockne und trennt die nicht mit Kohlensäure verbindbare Base durch absoluten Weingeist von kohlensaurem Kali. — Rothbraune, unkrystallinische, spröde, harzartige Masse, ohne Geruch und von sehr bitterm Geschmack. Nach längerem Erwärmen auf 140—160° löst sie sich nicht mehr in Weingeist, in etwas höherer Temperatur schmilzt sie und schwärzt sich unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe. Auch bei längerer Berührung mit Kali verliert sie ihre Löslichkeit in Weingeist. Die unveränderte Base löst sich nur wenig in Wasser, reichlicher in kaltem, als in warmem, leicht in Weingeist, nicht in Vinäther. HEINTZ und WISLICENUS.

			HEINTZ und WISLICENUS Mittel
16 C	96	69,07	69,11
N	14	10,07	10,10
13 H	13	9,35	9,36
2 O	16	11,51	—
$(C^4H^3)^4NO,HO$	139	100,00	

Schwefelsaures Quadrivinylammoniumoxyd. — a. *Neutrales.* — Man versetzt die weingeistige Lösung des Oxydhydrats mit der zur Fällung nicht ganz zureichenden Menge weingeistiger verdünnter Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag mit absolutem Weingeist und fällt ihn zu weiterer Reinigung wiederholt aus concentrirter wässriger Lösung durch Weingeist. Gelbbraune, unkrystallinische Masse. Röthet Lackmus schwach. Löst sich leicht in Wasser, nicht in starkem Weingeist. HEINTZ und WISLICENUS.

			HEINTZ und WISLICENUS
16 C	96	56,47	56,56
N	14	8,24	—
12 H	12	7,06	7,35
O	8	4,70	—
SO^3	40	23,53	23,37
$(C^4H^3)^4NO,SO^3$	170	100,00	

b. *Saures.* $2(C^4H^3)^4NO,HO,3SO^3$. — Fällt als fuchsbrauner, stark saurer Niederschlag, wenn man die weingeistige Lösung der freien Base mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Hält 30,45—30,79 Proc. SO^3 (Rechn. 30,85 SO^3). HEINTZ und WISLICENUS.

Chlor-Quadrivinylammonium. — Die salzsaure Lösung der freien Base wird zur Trockne verdunstet oder die weingeistige Lösung durch verdünnte weingeistige Salzsäure gefällt. Schwarzbraune, unkrystallinische, zerfliessliche Masse. HEINTZ und WISLICENUS.

			HEINTZ und WISLICENUS
16 C	96	57,66	57,69
N	14	8,41	—
13 H	13	7,81	7,77
O	8	4,80	—
Cl	35,5	21,32	21,35
$(C^4H^3)^4NCl,HO$	166,5	100,00	

Chlorplatin-Chlorquadrivinylammonium. $(C^4H^3)^4NCl,PtCl^2$. — Durch Versetzen der salzsauren Lösung der freien Base mit Zweifach-Chlorplatin. Gelbbrauner, flockiger, in Wasser völlig unlöslicher Niederschlag. Hält im Mittel 30,63 Proc. Pt (Rechn. 30,14 Pt). HEINTZ und WISLICENUS.

Oxalsaures Quadrivinylammoniumoxyd. Wird wie das schwefelsaure Salz dargestellt. Brauner flockiger Niederschlag. HEINTZ und WISLICENUS.

			Heintz und Wislicenus
36 C	216	65,06	65,20
2 N	28	8,43	—
24 H	24	7,23	7,37
8 O	64	19,28	—
$2(C^4H^3)^4NO,C^4O^6$	331	100,00	

Stickstoffkern $C^4N^2H^4$.

* Acediamin. $C^4N^2H^6 = C^4N^2H^4, H^2$. (V. 82.)

A. Strecker (1857). *Ann. Pharm.* 103, 328; *J. pr. Chem.* 72, 328; *Chem. Centr.* 1857, 931; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 506; *Chem. Gaz.* 1858, 84.

Erhitzt man Acetamid in einem Strom trockner Salzsäure im Oelbade, so destillirt ein Gemenge von Chloracetyl, Acetonitril, Acetamid und Biacetamid über, während ein Rückstand von Salmiak und salzsaurem Acediamin bleibt. Das reine Acediamin lässt sich nicht darstellen, da es bei Gegenwart von Wasser schon bei gelindem Erwärmen in Ammoniak und Essigsäure zerfällt. $C^4N^2H^6 + 4HO = C^4H^4O^4 + 2NH^3$.

Schwefelsaures Acediamin. $C^4N^2H^6, HO, SO^3$. — Man zersetzt das salzsaure Salz mit schwefelsaurem Silberoxyd und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist werden farblose, perlglänzende Blättchen erhalten, welche sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist lösen. Halten 37,3 Proc. SO^3 (Rechn. 37,2).

Salzsaures Acediamin. $C^4N^2H^6, HCl$. — Darstellung s. oben. Vom beigemengten Salmiak trennt man durch Aetherweingeist. Farblose Säulen. Wird die wässrige Lösung mit überschüssiger Salzsäure abgedampft, so besteht der Rückstand fast nur aus Salmiak.

Chlorplatin-salzsaures Acediamin. — Aus der mit Zweifach-Chlorplatin versetzten Lösung des salzsauren Salzes scheiden sich beim Verdunsten grosse, gelblichrothe Krystalle ab, die sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Vinäther lösen. Strecker.

			Strecker
4 C	24	9,1	9,6
2 N	28	10,6	10,5
7 H	7	2,7	2,8
3 Cl	106,5	40,2	—
Pt	99	37,4	37,3
$C^4N^2H^6,HCl,PtCl^2$	264,5	100,0	

* Aethylenbiamin. $C^4N^2H^4, H^4 = (C^4H^4)H^4N^2$. (V. 82.)

S. Cloëz (1853). *Instit.* 1853, 213. — *Compt. rend.* 46, 344; *J. pr. Chem.* 74, 84. — *Instit.* 1859, 233.

A. W. Hofmann (1858). *Compt. rend.* 46, 255; *Instit.* 1858, 48; *Chem. Gaz.* 1858, 155; *N. Phil. Mag. J.* 16, 309; *Chem. Centr.* 1858, 323. — *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 224; *Compt. rend.* 49, 781; *Instit.* 1859, 382; *Chem. Centr.* 1860, 161.

Formyliak, Metheniak, Formenamin. $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$ der Typentheorie.

Bildung. Beim Einwirken von Zweifach-Bromvine auf weingeistiges Ammoniak entsteht ein Gemenge der Hydrobromsalze von Aethylenbiamin, Biäthylenbiamin und Triäthylenbiamin. HOFMANN.

Darstellung. Man erhitzt eine Mischung von Zweifach-Bromvine und weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr während 12 Stunden auf 100°, filtrirt vom ausgeschiedenen Hydrobrom-Ammoniak ab, verdunstet zur Trockne und destillirt den Rückstand mit einem Gemenge von Kali und Kalk. Das Destillat wird über geschmolzenem Kali getrocknet und bei der Rectification der bei 140—150° siedende Theil aufgefangen. CLOËZ. — Das Product ist *Aethylenbiaminhydrat,* dem auch durch wiederholte Destillation über wasserfreien Baryt das Wasser nicht entzogen werden kann. HOFMANN.

Eigenschaften. Klare, farblose Flüssigkeit, von schwach ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. CLOËZ.

			CLOËZ	HOFMANN
4 C	24	30,76	31,12	30,67
2 N	28	35,90	35,80	36,32
10 H	10	12,82	12,78	12,97
2 O	16	20,52	—	—
$(C^4H^4)H^4N^2,H^2O^2$	78	100,00		

CLOËZ stellte für die wasserfreie Base die Formel C^2NH^3, für die wasserhaltige die Formel C^2NH^4O auf. HOFMANN fand die Dampfdichte der wasserfreien Base, über deren Darstellung er noch nichts mitgetheilt hat = 2,00, was für die oben angenommene Formel einer Condensation auf 2 Maass entspräche.

Zersetzungen. Salpetrige Säure zersetzt unter Entwicklung von Stickstoff. Intermediär entsteht ein krystallisirbarer Körper, als Endproduct Oxalsäure. Gleichzeitig bildet sich Aethylenoxyd. $C^4N^2H^8 + 2NO^3 = C^4H^4O^2 + 4HO + 4N$. HOFMANN.

Verbindungen. Salzsaures Aethylenbiamin. — Leicht krystallisirbares Salz.

			CLOËZ	HOFMANN
4 C	24	18,04	17,56	17,87
2 N	28	21,06	20,47	—
10 H	10	7,52	7,39	7,55
2 Cl	71	53,38	53,62	53,17
$(C^4H^4)H^4N^2,H^2Cl^2$	133	100,00		

Anhang zum Aethylenbiamin.

Durch successive Behandlung des Aethylenbiamins mit Jodvinafer und Silberoxyd können 3 äthylirte Basen, zwei flüchtige und eine nicht flüchtige, gewonnen werden, nämlich:

1. *Aethylenbiäthylbiamin.* $(C^4H^4)(C^4H^5)^2H^2N^2$. — Das Hydrobromsalz, $(C^4H^4)(C^4H^5)^2H^2N^2,H^2Br^2$, bildet sich auch bei Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Aethylamin. Das Hydrat, $(C^4H^4)(C^4H^5)^2H^2N^2,H^2O^2$, wird durch Zersetzung des Hydriod- oder Hydrobromsalzes mittelst Silberoxyd erhalten. Es ist krystallinisch und seine Dampfdichte beträgt 2,30. Wird sein Dampf bei einer 20° über dem Siedepunkte liegenden Temperatur mit wasserfreiem Baryt behandelt, so erhält man die wasserfreie Basis als flüchtiges, wasserhelles, stark ammoniakalisch riechendes Oel. HOFMANN (*Lond. R. Soc. Proc.* 10, 104 und 224 und 596; *Compt. rend.* 48, 1085; 49, 781 und 51, 236).

2. *Aethylenquadriäthylbiamin.* $(C^4H^4)(C^4H^5)^4N^2$. — Entsteht auch bei Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Aethylamin. HOFMANN.

3. *Aethylensextiäthylbiammoniumoxydhydrat.* $(C^4H^4)(C^4H^5)^6N^2, O^2, H^2O^2$. — Nicht flüchtig.

Bei Behandlung von Biäthylenbiamin mit Jodformafer erhält man sogleich *Jod-Aethylensextimethylbiammonium,* $(C^4H^4)C^2H^3)^6N^2J^2$. HOFMANN.

*Biäthylenbiamin. $C^8N^2H^{10} = C^4(C^4H^4)N^2H^2, H^4 = (C^4H^4)^2H^2N^2$. (V. 82.)

S. CLOËZ (1853). Literat. s. bei Aethylenbiamin.

A. W. HOFMANN. Literat. s. bei Aethylenbiamin.

J. NATANSON. *Ann. Pharm.* 92, 48; *J. pr. Chem.* 64, 164; *Chem. Centr.* 1855, 126; *Chem. Gaz.* 1855, 12.

Acetyliak, Aetheniak, Acetenamin.

Bildung. Beim Einwirken von Zweifach-Bromvine oder Zweifach-Chlorvine auf wässriges oder weingeistiges Ammoniak. CLOËZ. NATANSON. HOFMANN.

Darstellung. 1. Man verfährt, wie beim Aethylenbiamin angegeben, und sammelt bei der Rectification des Products das bei 200° Uebergehende. CLOËZ. — 2. Man erhitzt 1 Th. Zweifach-Chlorvine mit 5 Th. concentrirtem wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150°. Aus dem Product krystallisirt beim Verdunsten Salmiak Die Mutterlauge wird mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, das Filtrat zur Trockne gebracht und der wieder in Wasser aufgenommene Rückstand mit Hydrothion behandelt, um mit in Lösung gegangenes Silber zu entfernen. Darauf sättigt man mit Schwefelsäure und versetzt mit Weingeist, welcher *schwefelsaures Biäthylenbiamin* in weissen Flocken fällt. Dieses wird mit der nicht ganz zureichenden Menge Aetzbaryt zersetzt und aus der trocknen Masse *Biäthylenbiaminhydrat* mit Weingeist ausgezogen. NATANSON. — Das Präparat NATANSON's kann, wie aus HOFMANN's Mittheilungen hervorgeht, kein reiner Körper sein; es muss mehr oder weniger mit anderen Aethylenbasen verunreinigt sein. (HUS.)

Eigenschaften. Das Biäthylenbiaminhydrat, $(C^4H^4)^2H^2N^2, H^2O^2$, ist eine gelbliche zähe Masse, welche geröthetes Lackmus stark bläut und schwach ätzend schmeckt. NATANSON. — Die Dampfdichte des wasserfreien Biäthylenbiamins (über dessen Darstellung noch alle Angaben fehlen) ist 2,7. HOFMANN.

Zersetzungen. Verkohlt beim Erhitzen unter Entwicklung schwach, aber characteristich riechender Dämpfe. NATANSON. (?)

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist.* — Nimmt an der Luft begierig *Kohlensäure* auf. — Treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus, wird aber selbst durch Aethylamin aus seinen Verbindungen freigemacht. — Löst Thonerdehydrat nicht, wohl aber Silberoxyd. — *Einfach-Chlorquecksilber* fällt die wässrige Lösung weiss, *Dreifach-Chlorgold* unkrystallinisch orangegelb. *Oxalsäure* erzeugt eine weisse, gallertartige Fällung. NATANSON.

Schwefelsaures Biäthylenbiamin. $(C^4H^4)^2H^2N^2, H^2O^2, 2\,SO^3$. — Darstellung s. oben. Weisse Flocken, die zu einer zähen, gelblichen Masse eintrocknen. Röthet Lackmuss schmach. Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Hält 40,77—41,33 Proc. SO^3 (Rechn. 43,47 SO^3). NATANSON.

Chlorplatinsalzsaures Biäthylenbiamin. $(C^4H^4)^2H^2N^2$, 2 HCl, 2 $PtCl^2$. — Der durch Zweifach-Chlorplatin in der mit Salzsäure gesättigten Lösung des Biäthylenbiamins entstehende häutige, orangegelbe Niederschlag trocknet zu einer wachsartigen Masse ein. Hält 38,22 Proc. Pt (Rechn. 39,57 Pt). NATANSON.

Anhang zum Biathylenbiamin.

Aehnlich wie beim Aethylenbiamin lassen sich auch aus dem Biäthylenbiamin durch abwechselnde Behandlung mit Jodvinafer und Silberoxyd zwei äthylirteBasen darstellen, eine flüchtige, *Biäthylenbiäthylbiamin,* $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^2N^2$, und eine nicht flüchtige, *Biäthylenquadriäthylbiammoniumoxydhydrat,* $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^4N^2O^2,H^2O^2$. — Bei Einwirkung von Jodformafer auf Biäthylenbiamin erhält man sogleich *Jod-Biäthylenquadrimethylbiammonium,* $(C^4H^4)^2(C^2H^3)^4N^2J^2$, welches mittelst Silberoxyd in die freie Basis $(C^4H^4)^2(C^2H^3)^4N^2O^2,H^2O^2$ übergeführt werden kann. HOFMANN (*Lond. R. Soc. Proc.* 10, 224; *Compt. rend.* 49, 781).

Anhang zu den Stickstoffbasen.

* Triamine.

A. W. HOFMANN (1860). *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 619; *Compt. rend.* 51, 395; *J. pr. Chem.* 82, 110; *Chem. Centr.* 1861, 21. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 413; *Compt. rend.* 53, 53; *Chem. Centr.* 1861, 773. — *Lond. R. Soc.* Proc. 11, 420; *Compt. rend.* 52, 313; *Chem. Centr.* 1862, 487.

Unter den Producten der Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Ammoniak befinden sich auch die Hydrobromsalze zweier Triamine, die daraus durch Destillation mit Alkalien erhalten werden. Es sind:

1. *Biäthylentriamin,* $(C^4H^4)^2H^5N^3$. — Farbloses, bei 208° siedendes Oel. Bläut trocknes Lackmus stark. Löst sich in Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss, ist aber in Vinäther fast unlöslich. Bildet weniger leicht ein Hydrat, als die Biamine. Das Platinsalz = $(C^4H^4)^2H^5N^3$, 3 HCl, 3 $PtCl^2$ bildet goldgelbe Nadeln, die beim Umkrystallisiren theilweise sich zersetzen.

2. *Triäthylentriamin,* $(C^4H^4)^3H^3N^3$. Farbloses, bei 216° siedendes Oel. Zersetzt sich ebenso wie die vorhergehende Verbindung, der sie äusserst ähnlich ist, beim Destilliren theilweise. — Versetzt man mit stark überschüssiger Hydriod- oder Hydrobromsäure, so krystallisiren beim Verdunsten $(C^4H^4)^3H^3N^3$, 3 HJ resp. $(C^4H^4)^3H^3N^3$, 3 HBr, während aus schwach saurer Lösung $(C^4H^4)^3H^3N^3$, 2 HJ resp. $(C^4H^4)^3H^3N^3$, 2 HBr erhalten werden. Auf Zusatz von freier Base zu den letztgenannten Salzen bilden sich Salze mit noch geringerem Säuregehalt. — Das *Goldsalz,* $(C^4H^4)^3H^3N^3$, 3 HCl, 3 $AuCl^3$ bildet gelbe Blättchen, die sich leicht in Wasser, Weingeist und Vinäther lösen und bei längerem Kochen der Lösungen unter Abscheidung von Metall zersetzt werden. — Das *Platinsalz,* $(C^4H^4)^3H^3N^3$, 3 HCl, 3 $PtCl^2$ krystallisirt in langen, goldgelben Nadeln, löst sich ziemlich leicht in Wasser, verwandelt sich aber bei mehrtägiger Berührung mit einem Ueberschuss des salzsauren Salzes der Base in grosse Prismen, die wahrscheinlich $(C^4H^4)^3H^3N^2$, HCl, $PtCl^2$ sind.

Bei der Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Aethylamin entstehen ausser den oben erwähnten Hydrobromsalzen des Aethylenbiäthylbiamins und des Biäthylenbiäthylbiamins auch die dreier äthylirter Triamine. Diese sind:

1. *Biäthylenbiäthyltriamin,* $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^2H^3N^3$. — Befindet sich in dem über 200° siedenden Theil des durch Destillation der Hydrobromsalze mittelst Kali erhaltenen Basengemenges. Versetzt man die Base mit überschüssiger Hydriodsäure, so krystallisirt $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^2H^3N^3$, 3 HJ, während bei genauer

Sättigung das Salz $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^2H^3N^3$, 2 HJ erhalten wird. Das *salzsaure Salz*, $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^2H^3N^3$, 3HCl krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen, aber unlöslich in Weingeist und Vináther sind.

2. *Biäthylentriäthyltriamin*, $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^3H^2N^3$. Der zwischen 220 und 250° siedende Theil des erwähnten Basengemenges liefert auf Zusatz von Salzsäure und Zweifach-Chlorplatin ein Platinsalz-Gemenge, das sich durch wiederholtes Umkrystallisiren in das in Wasser sehr schwer lösliche Platinsalz des Biäthylentriäthyltriamins und das sehr leicht lösliche des Triäthylentriäthyltriamins zerlegen lässt. Die freie Base ist ein über 220° siedendes, stark ätzend schmeckendes Oel. Die einfachen Salze sind neutral und lösen sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist. Dargestellt wurden: das *salzsaure Salz*, $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^3H^2N^3$, 3 HCl, das *Hydrobromsalz*, $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^3H^2N^3$, 3 HBr, das *Goldsalz*, $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^3H^2N^3$, 3 HCl, 3 $AuCl^3$, und das *Platinsalz*, $(C^4H^4)^2(C^4H^5)^3H^2N^3$, 3 HCl, 3 $PtCl.^2$

3. *Triäthylentriäthyltriamin*, $(C^4H^4)^3(C^4H^5)^3N^3$. — Darstellung s. beim Biäthylentriäthyltriamin, dem es sehr ähnlich ist. — Das *Goldsalz* = $(C^4H^4)^3(C^4H^5)^3N^3$, 3 HCl, 3 $AuCl^3$ und das *Platinsalz* = $(C^4H^4)^3(C^4H^5)^3N^3$, 3 HCl, 3 $PtCl^2$ wurden dargestellt. HOFMANN.

* Quadriamine.

A. W. HOFMANN (1861). *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 423; *Compt. rend.* 53, 307; *Chem. Centr.* 1862, 529.

Triäthylenquadriamin. $(C^4H^4)^3H^6N^4$. — Befindet sich unter den Producten der Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Ammoniak oder Aethylamin, wird aber am besten rein erhalten durch Behandlung von Aethylenbiamin mit Zweifach-Bromvine und Zersetzung des entstandenen Hydrobromsalzes mittelst Silberoxyd. — Das *Platinsalz* = $(C^4H^4)^3H^6N^4$, 4 HCl, 4 $PtCl^2$ ist ein blassgelbes, amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Triäthylenoctäthylquadriammoniumoxydhydrat. $(C^4H^4)^3(C^4H^5)^8H^2N^4O^4$, 4 HO. — Wird erhalten, indem man Biäthylamin einige Stunden bei 100° mit Zweifach-Bromvine digerirt, das gebildete Bromsalz mit Silberoxyd behandelt und durch das Product, ein Gemenge dieser Base mit Aethylenquadriäthylamin und Biäthylamin zur Verflüchtigung der letzteren längere Zeit Wasserdampf leitet. — Das *Jodsalz*, $(C^4H^4)^3(C^4H^5)^8H^2N^4J^4$, ist leicht löslich in Wasser und aus Weingeist krystallisirbar. Das *Goldsalz* ist $(C^4H^4)^3(C^4H^5)^8H^2N^4Cl^4$, 4 $AuCl^3$. Das *Platinsalz*, $(C^4H^4)^3(C^4H^5)^8H^2N^4Cl^4$, 4 $PtCl^2$, krystallisirt in Blättchen und ist fast unlöslich in Wasser. — Durch Behandlung mit Jodvinafer entsteht $(C^4H^4)^3(C^4H^5)^9HN^4J^4$.

Quintiäthylenquadriäthylquadriammoniumoxydhydrat. $(C^4H^4)^5(C^4H^5)^4H^2N^4O^4$, 4 HO. — Unter den Producten der Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Aethylamin. Verflüchtigt man aus dem durch Behandlung mit Silberoxyd erhaltenen Basengemenge die flüchtigen Basen durch eingeleitete Wasserdämpfe, so besteht der Rückstand meistens nur aus dieser Base. Ihre Salze sind äusserst löslich und nur schwierig krystallisirbar. *Gold-* und *Platinsalz* bilden gelbe, schwer lösliche Niederschläge. — Durch Behandlung mit Jodvinafer lassen sich noch 1 resp. 2 At. H durch Aethyl ersetzen.

Sextiäthylenquadriäthylquadriammoniumoxydhydrat. $(C^4H^4)^6(C^4H^5)^4N^4O^4$, 4 HO. — Das Bromsalz befindet sich bisweilen unter den Producten der Einwirkung von Zweifach-Bromvine auf Aethylamin und wird rein erhalten durch Behandlung von Aethylenbiäthylbiamin oder Biäthylenbiäthylbiamin mit Zweifach-Bromvine. HOFMANN.

* Binitroäthylsäure. $C^4N^2H^6O^4 = C^4N^2H^4, H^2O^4$. (V. 82.)

FRANKLAND (1856). *Ann. Pharm.* 99, 342; *J. pr. Chem.* 70, 70; *Chem. Centr.* 1856, 881; *N. Phil. Mag. J.* 13, 379; *Chem. Gaz.* 1856, 438; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 103.

Bildung. Beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit vinätherischem Zinkoxyd entsteht Zinkäthyl-binitroäthylsaures Zinkoxyd.

Darstellung. Durch concentrirte Schwefelsäure kann zwar bei guter Abkühlung Binitroäthylsäure aus ihren Salzen frei gemacht werden, aber sie zersetzt sich bei einer nur wenige Grade betragenden Temperaturerhöhung sofort unter starkem Aufschäumen. Eine etwas beständigere verdünnte wässrige Lösung erhält man, wenn man das Barytsalz in wässriger Lösung durch die genau erforderliche Menge Schwefelsäure zersetzt, oder wenn man das Zinksalz im Vacuum mit verdünnter Schwefelsäure destillirt.

Zersetzungen. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren. — Die aus dem Kalksalze durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure abgeschiedene reine Säure zerfällt sofort unter heftiger Gasentwicklung. Das auftretende Gasgemenge beträgt etwa 30,6 Proc. des angewandten Kalksalzes und enthält 60,65 Proc. Stickoxydul, 24,24 ölbildendes Gas, 8,90 Stickoxyd und 6,21 Stickstoff. Gleichzeitig entstehen ausser schwefelsaurem Kalk auch weinschwefelsaurer Kalk, schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Aethylamin.

Verbindungen. Die verdünnte *wässrige Lösung* röthet Lackmus, riecht stechend, schmeckt sauer. — Die *Salze* schmelzen sämmtlich etwa bei 100° und zersetzen sich noch weit unter der Rothglühhitze, zum Theil unter explosionsartiger Verpuffung. Sie lösen sich in Wasser und Weingeist.

Binitroäthylsaures Natron. $C^4N^2NaH^5O^4$. — Man zersetzt das Kalksalz mit kohlensaurem Natron, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt den Rückstand mit starkem Weingeist. Die weingeistige Lösung liefert beim Verdunsten kleine, wasserfreie Krystallschuppen. Halten 25,46 Proc. N und 27,48—27,91 NaO (Rechn. 25,00 N und 27,68 NaO).

Binitroäthylsaurer Baryt. — Das Zinksalz wird mit überschüssigem Aetzbaryt behandelt. Das Filtrat hinterlässt, nachdem zuvor der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure, sowie Spuren von Zink durch Hydrothion entfernt sind, beim Verdunsten eine gummiartige, sehr zerfliessliche Masse, welche kein Wasser mehr enthält und Lackmus nicht verändert.

			FRANKLAND
4 C	24	15,23	14,65
5 H	5	3,17	3,28
2 N	28	17,77	—
4 O	32	20,31	—
Ba	68,6	43,52	43,82
$C^4N^2BaH^5O^4$	157,6	100,00	

Binitroäthylsaurer Kalk. $C^4N^2CaH^5O^4 + 4$ Aq. — Man zersetzt das Zinksalz mit überschüssigem Kalkhydrat, leitet in das Filtrat Kohlensäure ein, erhitzt während einiger Minuten zum Sieden, filtrirt und verdampft. — Schöne, seidenartige Nadeln, die $^2/_3$ ihres Krystallwassers bei 100° verlieren. Halten 20,76 Proc. CaO (Rechn. 20,59 CaO).

Binitroäthylsaure Bittererde. $C^4N^2MgH^5O^4$. — Wird wie da Kalksalz dargestellt. — Körnige Krystalle, die bei 100° schmelzen und zu einer festen, amorphen, wasserfreien Masse eintrocknen. Hält 29,37 Proc. N und 19,81—20,04 MgO (Rechn. 27,72 N und 19,80 MgO).

Binitroäthylsaures Zinkoxyd. — Uebergiesst man Zinkäthyl-binitroäthylsaures Zinkoxyd mit Wasser, so erhält man unter lebhafter Entwicklung von Aethylwasserstoff eine opalisirende, milchige Lösung von *Halb-binitroäthylsaurem Zinkoxyd*, $C^4N^2ZnH^5O^4 + ZnO$, welche durch Kohlensäure zu kohlensaurem Zinkoxyd und gelöst bleibendem neutralem Salz zersetzt wird. — Behandelt man Zinkäthyl-binitroäthylsaures Zinkoxyd mit einem Strom trockner Luft, und das Product der Oxydation, ein Gemenge von binitroäthylsaurem Zinkoxyd und Aethyloxyd-Zinkoxyd mit Wasser, so entsteht gleichfalls eine Lösung des halb-sauren Salzes, aus der durch Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Verdunsten das neutrale Salz gewonnen wird. — Weisse, strahlig-krystallinische Masse oder farblose, kleine Nadeln, welche unter 100° schmelzen und allmälig wasserfrei werden. Beim Erhitzen auf 300° erfolgt Entzündung und Verbrennung mit bläulich-grüner Flamme. — Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Hält 3,75—3,98 Proc. Krystallwasser (Rechn. für $2C^4N^2ZnH^5O^4 + Aq$: 3,57 HO).

Wasserfreies Salz.			FRANKLAND, Mittel
4 C	24	19,75	19,86
2 N	28	23,04	—
5 H	5	4,11	4,41
4 O	32	26,34	—
Zn	32,52	26,76	27,29
$C^4N^2ZnH^5O^4$	121,52	100,00	

Zinkäthyl-binitroäthylsaures Zinkoxyd. — Scheidet sich langsam in grossen Krystallen ab, wenn man zu einer Mischung gleicher Maasse Zinkäthyl und Vinäther, welche sich in einem flachbodigen Gefässe befinden, fortgesetzt trocknes und durch Vitriolöl von salpetriger Säure befreites Stickoxyd treten lässt. Da indess zur Beendigung der Operation auf diesem Wege auch bei oft wiederholtem Schütteln mehrere Wochen erforderlich sind, so lässt man besser die Absorption des Stickoxyds unter erhöhtem Druck in einem kupfernen, mit einer Condensationspumpe in Verbindung stehenden Cylinder erfolgen. — Farblose, durchsichtige, rhombische Krystalle.

			FRANKLAND, Mittel
8 C	48	26,22	25,61
2 N	28	15,30	14,89
10 H	10	5,46	5,32
4 O	32	17,49	—
2 Zn	65,04	35,53	35,36
$C^4N^2ZnH^5O^4 + C^4H^5Zn$	183,04	100,00	

Die Krystalle schmelzen unter 100° und entwickeln ein bei 180—190° in grösserer Menge auftretendes Gemenge von ölbildendem Gas, Kohlensäure, Aethylwasserstoff, Stickstoff und Stickoxydul. —

An der Luft werden sie rasch matt in Folge der Oxydation zu Aethyloxyd-Zinkoxyd und binitroäthylsaurem Zinkoxyd. — Wasser und Weingeist zersetzen augenblicklich zu Aethylwasserstoff und halb-binitroäthylsaurem Zinkoxyd. — Vinäther löst ziemlich gut.

Binitroäthylsaures Kupferoxyd. — Man zersetzt das Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd in wässriger Lösung und verdunstet das Filtrat. — Lange, purpurfarbige, vierseitige Prismen, welche ½ Atom Krystallwasser enthalten.

			FRANKLAND
8 C	48	19,18	19,60
4 N	64	22,37	21,82
11 H	11	4,39	3,93
7 O	56	22,38	—
2 CuO	79,30	31,68	31,24
$2(C^4N^2CuH^5O^4) + Aq$	250,30	100,00	

Binitroäthylsaures Silberoxyd. — Wird durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten. Leichte, äusserst schnell am Lichte sich zersetzende, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen.

Salpeter-binitroäthylsaures Silberoxyd. — Beim Vermischen concentrirter Lösungen von dem Zinksalz und salpetersaurem Silberoxyd scheiden sich krystallinische Körner ab, die man mit Wasser wäscht und durch Pressen zwischen Fliesspapier trocknet. — Wenig löslich in Wasser.

			FRANKLAND
4 C	24	6,51	6,67
3 N	42	11,44	—
5 H	5	1,36	1,44
10 O	80	21,84	—
2 Ag	216	58,85	58,89
$C^4N^2AgH^5O^4 + AgO,NO^5$	367	100,00	

Stickstoffphosphorkern C^4NPH^4.

* Vinetriäthylphosphammonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinetriäthylphosphammonium* = $C^4(C^4H^5)^3NPH,H^6 = (C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NP.$)

HOFMANN (1859). *Compt. rend.* 48, 787; *Berl. Akad. Ber.* 1859, 367. — *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 290; *Phil. Trans.* 1860, 497; *N. Ann. Chim. Phys.* 64, 109.

Aethylentriäthylphosphammonium-Verbindungen, HOFMANN.

Vinetriäthylphosphammoniumoxydhydrat. $(C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NPO^2, 2HO$. — Wird aus dem Bromsalz durch Behandeln mit Silberoxyd erhalten. Kann in wässriger Lösung auf dem Wasserbade ohne Zersetzung concentrirt und schliesslich durch Kalilauge in Oeltropfen abgeschieden werden. Bei stärkerem Erhitzen wird Ammoniak entwickelt und der Rückstand enthält nun Vinyltriäthylphosphoniumhydrat. $(C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NP, O^2, 2HO = (C^4H^3)(C^4H^5)^3PO, HO + NH^3 + 2HO.$

Brom-Vinetriäthylphosphammonium. — Man digerirt eine gemischte weingeistige Lösung von Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium und Ammoniak während einer halben Stunde in geschlossener Röhre bei 100°. Beim Verdunsten des Weingeists bleibt das Bromsalz verunreinigt mit etwas Hydrobrom-Ammoniak zurück. — Das reine Salz bereitet man durch Sättigen des Hydrats mit Hydrobrom. Es krystallisirt ziemlich gut, ist aber sehr zerfliesslich.

Das *Jod-* und *Chlorsalz* gleichen dem Bromsalz. Das *überchlorsaure Salz* ist schwer löslich und krystallisirt leicht.

Chlorgold-Chlor-Vinetriäthylphosphammonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NPCl^2, 2\,AuCl^3$. — Dreifach-Chlorgold erzeugt in der Lösung des Chlorsalzes einen goldgelben, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. Hält 46,81 Proc. Au (Rechn. 46,85 Au),

Chlorplatin-Chlor-Vinetriäthylphosphammonium. — Der durch Zweifach-Chlorplatin aus der Lösung des Chlorsalzes gefällte blassgelbe, schwach krystallinische, in kochendem Wasser nur schwierig lösliche Niederschlag krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure in gut ausgebildeten zwei- und zweigliedrigen Prismen. (Näheres über Krystallf. u. opt. Verh. von SELLA s. *Ann. Pharm.*, Suppl. 1, 292).

			HOFMANN, Mittel
16 C	96	16,74	16,99
22 H	22	3,84	3,77
N	14	2,44	—
P	31	5,41	—
6 Cl	213	37,14	—
2 Pt	197,4	34,43	34,46
$(C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NPCl^2, 2\,PtCl^2$	573,4	100,00	

* Vinequadriäthylphosphammonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinequadriäthylphosphammonium* = $C^4(C^4H^5)^4NP,H^6 = (C^4H^4)(C^4H^5)^4H^2NP.$)

HOFMANN (1859). *Compt. rend.* 48, 787. — *Ann. Pharm.*, Suppl. 1, 296.

Aethylentetrāthylphosphammonium-Verbindungen, HOFMANN.

Das *Bromsalz* bildet sich beim Zusammentreffen von Aethylamin mit Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium (s. dieses). Wird es mit Silberoxyd digerirt, so entsteht das *Hydrat*. Dieses kann auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung von Oeltropfen eingedampft werden. Durch Sättigen mit den betreffenden Säuren liefert es die übrigen Salze.

Jod-Vinequadriäthylphosphammonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^4H^2NP, J^2$. — Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist, schwer löslich in absolutem Weingeist und unlöslich in Vinäther. Kali fällt aus der wässrigen Lösung unverändert als Oel, welches erst allmälig erstarrt. Hält 3,14 Proc. N und 56,48 J (Rechn. 3,14 N und 57,08 J).

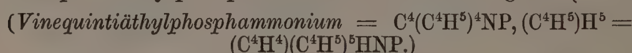
Chlorgold-Chlor-Vinequadriäthylphosphammonium. — Goldgelbe, schwer lösliche Nadeln.

			Hofmann
20 C	120	13,81	14,16
26 H	26	2,99	3,14
N	14	1,61	—
P	31	3,57	—
8 Cl	284	32,68	—
2 Au	394	45,34	45,38
$(C^4H^4)(C^4H^5)^4H^2NPCl^2, 2\,AuCl^3$	869	100,00	

Chlorplatin-Chlor-Vinequadriäthylphosphammonium. — Orangegelbe, zwei- und zweigliedrige Nadeln. (Näheres über Krystallf. von Sella s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 297).

			Hofmann
20 C	120	19,96	20,12
26 H	26	4,32	4,45
N	14	2,33	—
P	31	5,15	—
6 Cl	213	35,42	—
2 Pt	197,4	32,82	32,43
$(C^4H^4)(C^4H^5)^4H^2NPCl^2, 2\,PtCl^2$	601,4	100,00	

* Vinequintiäthylphosphammonium-Verbindungen. (V. 82.)



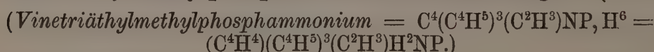
(*Vinequintiäthylphosphammonium* = $C^4(C^4H^5)^4NP, (C^4H^5)H^5 = (C^4H^4)(C^4H^5)^5HNP.$)

Hofmann. *Ann. Pharm.* Suppl. 1, 302.

Aethylenpentäthylphosphammonium-Verbindungen, Hofmann.

Das *Bromsalz* entsteht bei Einwirkung von Biäthylamin auf Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium. Das aus dem Hydrat darzustellende *Platindoppelsalz* krystallisirt in rectangulären Tafeln. Hält 31,68—31,77 Proc. Pt ($(C^4H^4)(C^4H^5)^5HNPCl^2, 2\,PtCl^2$ = 31,37 Pt). Hofmann.

* Vinetriäthylmethylphosphammonium-Verbindungen. (V. 82.)



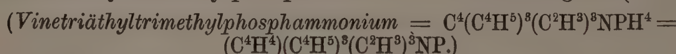
(*Vinetriäthylmethylphosphammonium* = $C^4(C^4H^5)^3(C^2H^3)NP, H^6 = (C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)H^2NP.$)

Hofmann. *Ann. Pharm.* Suppl. 1, 295.

Aethylenmethyltriäthylphosphammonium-Verbindungen, Hofmann.

Das *Bromsalz* bildet sich durch Digeriren von Methylamin mit Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt in langen Nadeln und ist schwer löslich. Es hält 33,48 Proc. Pt (Rechn. für $(C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)H^2NPCl^2, 2\,PtCl^2$: 33,60 Pt). Hofmann.

* Vinetriäthyltrimethylphosphammonium-Verbindungen. (V. 82.)



(*Vinetriäthyltrimethylphosphammonium* = $C^4(C^4H^5)^3(C^2H^3)^3NPH^4 = (C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)^3NP.$)

Hofmann. *Ann. Pharm.* Suppl. 1, 303.

Aethylentrimethyltriäthylphosphammonium-Verbindungen, Hofmann.

Das *Bromsalz* entsteht durch Vereinigung von Trimethylamin mit Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium.

Chlorplatin-Chlor-Vinetriäthyltrimethylphosphammonium. — Krystallisirt in schönen Nadeln. HOFMANN.

			HOFMANN
22 C	132	21,45	21,29
28 H	28	4,55	4,45
N	14	2,27	—
P	31	5,04	—
6 Cl	213	34,61	34,96
2 Pt	197,4	32,08	32,26
$(C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)^3NPCl^2, 2\,PtCl^2$	615,4	100,00	

Natriumkern C^4NaH^5.

* Natriumäthyl. $C^4NaH^5 = (C^4H^5)Na$. (V. 82.)

WANKLYN (1858). *Ann. Pharm.* 108, 67; *N. Phil. Mag. J.* 17, 225; *Chem. Gaz.* 1858, 455; *J. pr. Chem.* 76, 359; *Chem. Centr.* 1859, 2; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 342; *Chim. pure* 1, 256.

Uebergiesst man Natrium in einer mit Steinkohlengas gefüllten Glasröhre mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Zinkäthyl, stellt nach dem Zuschmelzen in kaltes Wasser und schüttelt bisweilen, so findet sich in der Röhre nach einigen Tagen metallisches Zink und eine klare, farblose, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit. Diese ist eine Lösung von *Natriumäthyl-Zinkäthyl* in überschüssigem Zinkäthyl. Ersteres scheidet sich beim Abkühlen auf 0° in grossen, rhombischen Tafeln aus und bleibt als Rückstand, wenn man das Zinkäthyl in einem Strome trocknen Wasserstoffs abdunstet. Es ist $(C^4H^5)Na + 2\,(C^4H^5)Zn$. Es schmilzt bei etwa 27° und bleibt noch mehrere Grade unter dem Schmelzpunkt flüssig. Wasser zersetzt es augenblicklich unter Entwicklung von Aethylwasserstoff. Gibt im Mittel 47,60 Proc. C^4H^6 (Rechn. 50,31 C^4H^6). Beim Zusammentreffen mit Kohlensäure entsteht propionsaures Natron. $(C^4H^5)Na + 2\,CO^2 = C^6H^5NaO^4$. WANKLYN (*Ann. Pharm.* 107, 125).

Kalium und *Lithium* erzeugen mit Zinkäthyl entsprechende Verbindungn. WANKLYN.

Magniumkern C^4MgH^5.

* Magniumäthyl. $C^4MgH^5 = (C^4H^5)Mg$. (V. 82.)

CAHOURS (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 240; *Chim. pure* 2, 167; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1860, 287.

Man übergiesst Magniumfeile in einem langen, sehr starken Glasrohr mit Jodvinafer, schmilzt, nachdem die durch Begiessen mit kaltem Wasser zu mässigende Einwirkung, während welcher eine reichliche Menge zum Theil aus Vinegas bestehendes, zum Theil in einer Kältemischung condensirbares Gas entwickelt wird, beendet ist, zu und erhitzt einige Stunden im Oelbade auf 120—130°. Das entstehende weisse, feste Product, welches aus Jodmagnium, unverändertem Jodvinafer und Magniumäthyl besteht, wird aus einer kleinen Retorte im Wasserstoffstrome destillirt und das zugleich mit Jodvinafer übergehende Magniumäthyl durch wiederholte vorsichtige Rectification so gut als möglich von ersterm befreit.

Farblose, sehr flüchtige, stark lauchartig riechende Flüssigkeit. Entzündet sich an der Luft und wird durch Wasser mit Heftigkeit zersetzt. CAHOURS.

			CAHOURS, Mittel
4 C	24	58,53	54,87
5 H	5	12,19	11,45
Mg	12	29,28	—
$(C^4H^5)Mg$	41	100,00	

Alumiumkern $C^4Al^2H^4$.

* Alumiumäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Al^2H^2,H^3 = (C^4H^5)^3Al^2$. (V. 82.)

Cahours (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 240.

Man erhitzt Alumium mit Jodvinafer während 24 Stunden in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130° und destillirt die entstehende zähe Flüssigkeit aus einer kleinen Retorte im Wasserstoffstrome. Die übergehende Flüssigkeit ist farblos, siedet zwischen 340—350° und riecht durchdringend und unangenehm terpentinölartig. Sie raucht stark an der Luft und wird durch Wasser äusserst heftig unter Bildung von Thonerde und Hydriod und Entwicklung eines mit blassblauer Flamme brennenden Gases zersetzt. Sie ist *Jodalumium-Alumiumäthyl.*

			Cahours, Mittel
12 C	72	13,78	14,36
15 H	15	2,86	2,94
3 J	381	72,98	72,88
4 Al	54,4	10,38	10,53
$(C^4H^5)^3Al^2 + Al^2J^3$	522,4	100,00	

Bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodalumium-Alumiumäthyl entsteht Jodzink und eine sehr entzündliche Flüssigkeit, vermuthlich *Alumiumäthyl.*

Durch Behandlung von Alumium mit Jodformafer wird *Jodalumium-Alumiummethyl* als farblose, durch Wasser unter Entwicklung von Sumpfgas zersetzbare Flüssigkeit erhalten. Cahours.

Kieselkern C^4SiH^5.

* Siliciumäthyl, $C^4(C^4H^5)SiH^4, H = (C^4H^5)^2Si$. (V. 82.)

Friedel und Crafts (1863). *Compt. rend.* 56, 590; *Bull. soc. chim.* 5, 174 und 238; *Ann. Pharm.* 127, 28; *Chem. Centr.* 1863, 817.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt 2 At. Zinkäthyl und 1 At. Chlorsilicium im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 160°, destillirt das Product und sammelt den bei 153° siedenden Antheil, welchen man mit Wasser wäscht und nochmals rectificirt.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser. Siedet bei 153°. Dampfdichte 5,13.

Zersetzungen. Brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauchs von Kieselsäure. Salpetersäure und Kali sind ohne Einwirkung. Friedel und Crafts.

Arsenkern C^4AsH^5.

* Biäthylarsid. $C^4(C^4H^5)AsH^4, H = (C^4H^5)^2As$. (V. 82.)

Landolt (1853). *Ann. Pharm.* 89, 301; *J. pr. Chem.* 60, 385; *Chem. Centr.* 1853, 913 und 929; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 95; *Chem. Gaz.* 1854, 81 und 102. — *Ann. Pharm.* 92, 365; *J. pr. Chem.* 63, 283; *Chem. Centr.* 1855, 65.

Arsenbiäthyl. Aethylkakodyl.

Bildung. 1. Entsteht neben Triäthylarsin bei Einwirkung von Jodvinafer auf Arsennatrium. Landolt. — 2. Beim Erhitzen von Jodbiäthylarsid mit Zink entstehen Biäthylarsid und Jodzink. Cahours (*Ann. Pharm.* 122, 216).

Darstellung. 1. Man zerreibt Arsennatrium (welches erhalten wird, indem man gepulvertes Arsen in einem Tiegel bis zur Bildung von Arsendämpfen erhitzt und dann unter Rühren mit einem eisernen Stabe so lange erbsengrosse Stücke von Natrium einträgt, bis etwa gleiche Mengen beider Metalle in Anwendung gekommen sind) mit 4—5 Th. feinem Quarzsand und durchfeuchtet das Gemenge in einem etwa 3 Unzen fassenden und zu 2/3 damit angefüllten Kölbchen mit Jodvinafer. Nach beendigter Reaction, während welcher ein grosser Theil des Jodvinafers unverändert abdestillirt, wird aufs Neue Jodvinafer in den Kolben gegossen und damit fortgefahren, so lange noch Einwirkung zu bemerken ist. Darauf verbindet man den Kolben mit einer Vorlage und destillirt im Kohlensäurestrom. Der zuerst übergehende Jodvinafer wird gesondert aufgefangen. Bei stärkerm, zuletzt bis zur Glühhitze gesteigertem Erhitzen folgt eine farblose, schwere, an der Luft stark rauchende und sich entzündende Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Biäthylarsid, Triäthylarsin und wenig Jodvinafer ist. Die Ausbeute beträgt, wenn man mit 12—15 Kölbchen nach einander in der angegebenen Weise operirt hat, etwa 60 Gramme. Bei der Rectification im Kohlensäurestrom geht unter 140° ein Gemenge von Triäthylarsin und Jodvinafer über, dann folgt zwischen 140° und 185° reines Triäthylarsin und zwischen 185° und 200° ein Gemenge von Triäthylarsin und Biäthylarsid. Das in der Retorte Zurückbleibende ist fast reines Biäthylarsid. LANDOLT. — 2. Bequemer erhält man das Biäthylarsid, wenn man das Product der Einwirkung von Jodvinafer auf Arsennatrium (s. unten „1") mit Vinäther erschöpft, den vinätherischen Auszug mit absolutem Weingeist versetzt und den Vinäther abdestillirt. Auf Zusatz von Wasser zum weingeistigen Rückstand wird Biäthylarsid gefällt, während, wenn überschüssiger Jodvinafer vorhanden war, Jodquadriäthylarsonium, oder im anderen Falle Triäthylarsin neben wenig Biäthylarsid in Lösung bleibt. Die Luft ist dabei sorgfältig fern zu halten, da sonst sich ein rother Körper (dem Erytrarsin entsprechend) dem Biäthylarsid beimengt und dessen Reindarstellung erschwert. Zweckmässig fällt man auch erst einen Theil des Biäthylarsids durch Zusatz von wenig Wasser vorab; der auf weiteren Wasserzusatz sich ausscheidende Antheil ist alsdann völlig rein und wird über Chlorcalcium getrocknet. LANDOLT.

Eigenschaften. Schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Ist schwerer als Wasser und kocht zwischen 185—190°. Riecht durchdringend knoblauchartig. LANDOLT.

			LANDOLT, Mittel
8 C	48	36,09	35,73
10 H	10	7,52	7,74
As	75	56,39	56,92
$(C^4H^5)^2As$	133	100,00	

Das Biäthylarsid ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in *Weingeist* und *Vinäther*.

Es nimmt begierig *Sauerstoff* auf und entzündet sich, wenn nach „1" bereitet, von selbst an der Luft, das nach „2" dargestellte aber erst nach dem Erhitzen auf 180°. Bei unvollkommner Verbrennung, sowie bei Behandlung mit *verdünnter Salpetersäure* entsteht als secundäres Product stets die oben erwähnte rothe, nach dem Trocknen braune und beim Liegen an der Luft weiss werdende Substanz. — Es reducirt *Silberoxyd* und *Quecksilberoxyd* und wird durch *concentrirte Salpetersäure* unter Feuererscheinung oxydirt. — Es verbindet sich unter bedeutender Wärmeentwicklung mit *Schwefel*, *Jod*, *Brom* *Chlor*. Diese Verbindungen sind ungemein stark riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeiten und enthalten je 1 At. des betreffenden Elements auf 1 At. Biäthylarsid. LANDOLT.

* Arsenbiäthylsäure. $C^4(C^4H^5)AsH^4, H^2O^4 = (C^4H^5)^2AsO^3, HO$. (V. 82.)

LANDOLT (1854). *Ann. Pharm.* 92, 365; *J. pr. Chem.* 63, 283; *Chem. Centr.* 1855, 65.

Bildung und Darstellung. 1. Durch langsame Oxydation des Biäthylarsids an der Luft oder in Sauerstoffgas. Man setzt eine weingeistige Lösung von Biäthylarsid der Luft aus, bis sie geruchlos geworden ist, presst die beim Verdunsten bleibende blättrige Krystallmasse zwischen Papier und krystallisirt nochmals aus Weingeist. — Die Bildung erfolgt rascher, wenn man die weingeistige Lösung mit Sauerstoff schüttelt. — Bei längerem Stehen von trocknem Biäthylarsid in unvollkommen verschlossenen Gefässen entstehen an der Oberfläche grosse Tafeln der Säure.

2. Bei Behandlung von Biäthylarsid mit Quecksilberoxyd. Trifft Biäthylarsid unter Wasser mit fein geriebenem Quecksilberoxyd zusammen, so geht unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber arsenbiäthylsaures Quecksilberoxyd in Lösung. Man versetzt mit überschüssigem Barythydrat, filtrirt das gefällte Quecksilberoxyd ab, fällt den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure und zersetzt das entstandene Barytsalz vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Grosse, glänzende, wasserhelle Blättchen, welche Lackmus stark röthen und anfangs sauer, hinterher bitter schmecken. Schmelzen bei etwa 190° zu einem Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

			LANDOLT, Mittel
8 C	48	28,91	27,46
11 H	11	6,63	7,08
4 O	32	19,28	—
As	75	45,18	—
$(C^4H^5)^2AsO^3,HO$	166	100,00	

Zersetzungen. Bei stärkerem *Erhitzen* der Arsenbiäthylsäure erfolgt Zersetzung unter Bildung von arseniger Säure und übelriechenden arsenhaltigen Producten. An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit fahler Flamme. Concentrirte Salpetersäure, Königswasser, sowie schweflige Säure und schwefelsaures Eisenoxydul sind ohne Einwirkung. *Phosphorige Säure* dagegen reducirt beim Erwärmen zu einem durchdringend riechenden Oel, welches wahrscheinlich Biäthylarsidoxyd ist.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist*, schwierig in *Vinäther*. — *Silberlösung* gibt einen flockigen, gelben, aber beim Trocknen schwarz werdenden Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. — *Anderthalb-Chloreisen* fällt braun, *essigsaures Bleioxyd* weiss, *Kupfervitriol* blassgrünlich, *salpetersaures Quecksilberoxydul* weiss.

Arsenbiäthylsaurer Baryt. $2BaO, HO, 3(C^4H^5)^2AsO^3 + 4 Aq.$ — Darstellung s. oben. Durchsichtige, zerfliessliche Krystallmasse. Zersetzt sich beim Erhitzen und hinterlässt arsenigsauren Baryt. Löst sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist. Hält 20,32 Proc. C, 5,43 H und 23,01—23,03 BaO (Rechn. 21,52 C, 5,24 H und 22,87 BaO).

Arsenbiäthylsaures Quecksilberoxyd. — Sehr zerfliessliche Krystallmasse. LANDOLT.

* Jod-Biäthylarsid. $C^4(C^4H^5)AsH^4, HJ = (C^4H^5)^2AsJ$. (V. 82.)

Landolt (1853). *Ann. Pharm.* 89, 321.

Einfach-Jodarsenbiäthyl, Landolt.

Scheidet sich als gelbes Oel ab, wenn man vinätherisches Biäthylarsid mit vinätherischer Jodlösung sättigt und verdunstet. — Wird durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure unter Abscheidung von Jod zersetzt. Aus der weingeistigen Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd Jodsilber. — Ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Vinäther. Landolt.

			Landolt, Mittel
8 C	48	18,46	19,28
10 H	10	3,84	4,38
J	127	48,85	48,91
As	75	28,85	—
$(C^4H^5)^2AsJ$	260	100,00	

* Trichlor-Biäthylarsid. $C^4(C^4H^5)AsH^4, HCl^3 = (C^4H^5)^2AsCl^3$. (V. 82.)

Landolt (1854). *Ann. Pharm.* 92, 365.

Dreifach-Chlorarsenbiäthyl, Landolt.

Quecksilberoxyd-Trichlorbiäthylarsid. $(C^4H^5)^2AsCl^3 + 4HgO$. — Versetzt man weingeistiges Biäthylarsid allmälig mit einer verdünnten weingeistigen Lösung von Einfach-Chlorquecksilber, so entsteht erst ein weisser Niederschlag, der auf weiteren Zusatz der Quecksilberlösung und beim Erwärmen wieder verschwindet. Beim Erkalten wird ein weisses Krystallpulver ausgeschieden neben Oeltröpfchen, die allmälig erstarren; aus dem Filtrat krystallisiren später noch farblose Nadeln. Das weisse Krystallpulver ist schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leichter löslich in kochendem Wasser. Es hält 6,58—7,14 Proc. C, 2,21—2,36 H, 17,42—18,43 Cl und 60,87 Hg (Rechn. 7,15 C, 1,49 H, 15,87 Cl und 59, 57 Hg). Landolt.

* Triäthylarsin. $C^4(C^4H^5)^2AsH^3, H^2 = (C^4H^5)^3As$. (V. 82.)

Landolt (1853). *Ann. Pharm.* 89, 301; *J. pr. Chem.* 60, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 95; *Chem. Centr.* 1853, 913 und 929.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von Jodvinafer mit Arsennatrium. (Das Genauere s. beim Biäthylarsid). Landolt. — 2. Durch Destillation von Jodquadriäthylarsonium oder seiner Doppelverbindungen mit Jodzink und Jodkadmium mit festem Kalihydrat. Cahours (*Ann. Pharm.* 122, 198). — 3. Durch Behandlung von Zinkäthyl mit Dreifach-Chlorarsen. Cahours und Hofmann (*Compt. rend.* 41, 831).

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,151 spec. Gew. bei 16°,7. Das Kochen beginnt unter 0,736 Meter Druck bei 140°, aber der Siedepunkt steigt, indem unter geringer Zersetzung ein wenig metallisches Arsen ausgeschieden wird, allmälig auf 180°. Dampfdichte 5,2783. Landolt.

			Wurtz, Mittel		Maass	Dichte
12 C	72	44,44	43,45	C-Dampf	12	4,9920
15 H	15	9,26	9,64	H-Gas	15	0,6237
As	75	46,30	—	As-Dampf	1/2	5,1998
$(C^4H^5)^3As$	162	100,00		Triäthylarsin-	2	10,8155
				Dampf	1	5,4078

Raucht an der Luft und erhitzt sich, entzündet sich aber in der Regel erst beim Erwärmen und verbrennt zu arseniger Säure, Kohlensäure und Wasser. Bei langsamer Oxydation, wie sie beim Aufbewahren selbst unter Wasser in verschlossenen Gefässen stattfindet, entsteht Triäthylarsinoxyd. — Bei mehrwöchentlichem Stehen in lose verschlossenen Gefässen bilden sich an der Oberfläche tafelförmige, geruchlose Krystalle, welche Lackmus röthen, mit Wasser zu einem farblosen, in Wasser unlöslichen Oel zerfliessen, sich in Weingeist und Vinäther lösen und in weingeistiger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, flockigen Niederschlag geben. — Das Triäthylarsin wirkt nicht auf die Oxyde der edlen Metalle, reducirt aber *Vitriolöl* beim Erwärmen zu schwefliger Säure und wird durch *Salpetersäure* von 1,42 spec. Gew. unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen zu salpetersaurem Triäthyloxyd gelöst. Rauchende *Salpetersäure* oxydirt es unter Feuererscheinung und Explosion. — Es vereinigt sich direct mit je 2 At. *Schwefel, Jod, Brom* und *Chlor*. LANDOLT.

* Triäthylarsinoxyd. $C^4(C^4H^5)^2AsH^3, H^2O^2 = (C^4H^5)^3AsO^2$. (V. 82.)

LANDOLT (1853). *Ann. Pharm.* 89, 325.

Arsentriäthyloxyd, LANDOLT.

Bildung und Darstellung. Entsteht bei langsamer Oxydation des Triäthylarsins. Beim freiwilligen Verdunsten einer vinätherischen Lösung von Triäthylarsin an der Luft bleibt es als schwach gelbliches Oel, jedoch nicht völlig rein, zurück. — Grössere Mengen werden sehr bequem erhalten, wenn man das bereits mit Vinäther erschöpfte Product der Einwirkung von Jodformafer auf Arsennatrium (s. Biäthylarsid) mit Weingeist auszieht, die weingeistige Lösung abdampft und zuletzt in einer Retorte der trocknen Destillation unterwirft. Das übergehende Oel trennt sich beim Stehen in zwei Schichten, eine untere dickflüssige und jodhaltige, und eine obere leichtbewegliche. Letztere wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Eigenschaften. Gelbliches Oel, schwerer als Wasser und von unangenehmem, zu Thränen reizendem Geruch. Raucht an der Luft nicht, trübt sich aber unter Sauerstoffaufnahme. Löst sich nicht in Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, aber leicht in Weingeist, Vinäther und verdünnter Salpetersäure. Salpetersaures Silberoxyd fällt nicht.

			LANDOLT, Mittel
12 C	72	40,45	39,93
15 H	15	8,43	9,01
2 O	16	8,99	—
As	75	42,13	43,17
$(C^4H^5)^3AsO^2$	178	100,00	

Salpetersaures-Triäthylarsinoxyd. — Entsteht beim Auflösen von Triäthylarsin in Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., oder beim Lösen von Triäthylarsinoxyd in verdünnter Salpetersäure. Beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade bleibt ein dicker Syrup zurück, der im Exsiccator allmälig sehr zerfliessliche Krystalle ausscheidet. LANDOLT.

* Schwefel-Triäthylarsin = $C^4(C^4H^5)^2AsH^3, H^2S^2 = (C^4H^5)^3AsS^2$.(V. 82.)

Landolt (1853). *Ann. Pharm.* 89, 326.

Schwefelarsentriäthyl, Landolt.

Man kocht vinätherisches Triäthylarsin mit Schwefel und filtrirt. Die beim Erkalten und weitern Verdampfen sich ausscheidenden Krystalle werden zuerst aus Wasser oder Weingeist, schliesslich aus Vinäther umkrystallisirt. — Grössere Säulen oder kleine, federartige Krystalle. Völlig unveränderlich an der Luft. Schmelzen etwas über 100°, sind geruchlos und schmecken bitter. Halten 15,77 — 16,17 Proc. S (Rechn. 16,5 S).

Bei stärkerem *Erhitzen* findet Zersetzung Statt unter Entwicklung entzündlicher Dämpfe. — *Salzsäure* entwickelt etwas Hydrothion und führt theilweise in Chlortriäthylarsin über. — Concentrirte *Salpetersäure* oxydirt zwar den Schwefel zu Schwefelsäure aber das Triäthylarsin nur unvollständig. — *Silbersalze* fällen aus der weingeistigen Lösung Schwefelsilber. *Quecksilberoxydul*- und -*oxydsalze* geben weisse Niederschläge, Blei- und Kupfersalze fällen nicht. Kalilauge ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung. Landolt.

* Jod-Triäthylarsin. $C^4(C^4H^5)^2AsH^3, H^2J^2 = (C^4H^5)^3AsJ^2$. (V. 82.)

Landolt (1853). *Ann. Pharm.* 89, 328.

Jodarsentriäthyl, Landolt.

Scheidet sich als schwefelgelber, flockiger Niederschlag ab, wenn man eine vinätherische Lösung von Triäthylarsin mit vinätherischer Jodlösung versetzt. Man wäscht mit Aether, presst zwischen Papier und trocknet in gelinder Wärme.

			Landolt
12 C	72	17,31	17,68
15 H	15	3,60	4,14
2 J	254	61,06	60,98
As	75	18,03	—
$(C^4H^5)^3AsJ^2$	416	100,00	

Färbt sich beim *Erhitzen* dunkler, schmilzt bei 160° und verwandelt sich bei 190° unter theilweiser Zersetzung in Dämpfe, die sich zu hellgelben Tropfen verdichten. — Bräunt sich bald an der *Luft* und zerfliesst zu einem dunkeln Syrup. — *Salzsäure* löst in der Wärme, aber beim Erkalten scheidet sich unverändertes Jodtriäthylarsin aus. — *Salpetersäure* und *Vitriolöl* scheiden Jod ab. — Wässriges *Kali* bindet das Jod und macht Triäthylarsin frei. — *Silbersalze* fällen aus der wässrigen Lösung Jodsilber, *Bleisalze* Jodblei; *Einfach-Chlorquecksilber* erzeugt einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag. Landolt.

* Brom-Triäthylarsin. $C^4(C^4H^5)^2AsH^3, H^2Br^2 = (C^4H^5)^3AsBr^2$. (V. 82.)

Landolt (1854). *Ann. Pharm.* 92, 370.

Bromarsentriäthyl, Landolt.

Man versetzt weingeistiges Triäthylarsin mit weingeistiger Bromlösung, bis die Flüssigkeit schwach darnach riecht, und verdampft im Wasserbade. — Schwach gelbliche, sehr zerfliessliche Krystallmasse, welche beim Erhitzen schmilzt und mit weisser Flamme verbrennt. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Vinäther. Hält 49,34 — 49,39 Proc. Br. (Rechn. 49,69 Br). Landolt.

* Chlor-Triäthylarsin. $C^4(C^4H^5)^2AsH^3, H^2Cl^2 = (C^4H^5)^3AsCl^2$. (V. 82.)

Landolt (1854). *Ann. Pharm.* 92, 369.

Quecksilberoxydul-Chlortriäthylarsin. $(C^4H^5)^3AsCl^2, Hg^2O$. — In weingeistigem Triäthylarsin erzeugt eine verdünnte weingeistige Lösung von Einfach-Chlorquecksilber einen weissen Niederschlag, der sich auf weitern Zusatz des Fällungsmittels und beim Erwärmen wieder löst. Beim Erkalten krystallisiren leichte, seidenglänzende, geruchlose Nadeln, die sich gut in heissem Weingeist lösen. Im Röhrchen erhitzt sublimiren sie unter theilweiser Zersetzung, und auf Platinblech erhitzt verbrennen sie mit fahler Flamme. Halten 16,56—17,05 C, 4,24—4,63 H, 16,37—17,19 Cl und 47,06—48,22 Hg (Rechn. 16,33 C, 3,40 H, 16,10 Cl und 45,35 Hg). Landolt.

* Bimethyläthylarsin. $C^4(C^2H^3)^2AsH^3, H^2 = (C^2H^3)^2(C^4H^5)As$. (V. 82.)

Cahours (1859). *Ann. Pharm.* 122, 219.

Mas lässt vorsichtig Jodkakodyl in überschüssiges Zinkäthyl einfliessen, digerirt darauf einige Zeit im geschlossenen Rohr bei 100°, wäscht das Product erst mit essigsäurehaltigem Wasser, dann mit schwacher Kalilauge und entwässert endlich mit festem Kalihydrat. — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von ekelhaft ätherischem Geruch. Cahours.

			Cahours, Mittel
8 C	48	35,82	35,63
11 H	11	8,21	8,35
As	75	55,97	—
$(C^2H^3)^2(C^4H^5)As$	134	100,00	

* Methylbiäthylarsin. $C^4(C^2H^3)(C^4H^5)AsH^3, H^2 = (C^2H^3)(C^4H^5)^2As$. (V. 82.)

Cahours (1859). *Ann. Pharm.* 122, 220.

Das bei vorsichtigem Behandeln von Bijodmethylarsid mit Zinkäthyl entstehende Product wird erst mit essigsäurehaltigem Wasser, dann mit schwacher Kalilauge gewaschen und hierauf mit festem Kalihydrat getrocknet. — Farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, schwerer als Wasser und von unangenehmem Geruch.

			Cahours
10 C	60	40,54	40,33
13 H	13	8,78	8,89
As	75	50,68	—
$(C^2H^3)(C^4H^5)^2As$	148	100,00	

Verbindet sich mit 2 At. Schwefel zu krystallinischem *Schwefel-Methylbiäthylarsin*, welches aus Weingeist in farblosen Prismen krystallisirt, ferner mit Jod, Brom und Chlor. Cahours.

* Quadriäthylarsonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Quadriäthylarsonium* = $C^4(C^4H^5)^3AsH^2, H^3 = (C^4H^5)^4As$.)

Cahours und Riche (1854). *Compt. rend.* 39, 541; *Ann. Pharm.* 92, 361; *J. pr. Chem.* 64, 198.

LANDOLT (1853). *Ann. Pharm.* 89, 330; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 95; *J. pr. Chem.* 60, 385; *Chem. Centr.* 1853, 913 und 929.

CAHOURS. *Compt. rend.* 49, 87; *Ann. Pharm.* 112, 228; *J. pr. Chem.* 79, 8; *Chim. pure* 1, 499. — *Compt. rend.* 50, 1022; *Ann. Pharm.* 116, 364. — *Ann. Pharm.* 122, 192.

Arsenäthylium-Verbindungen, LANDOLT. *Arsenteträthylium-Verbindungen.*

Bildung. 1. Triäthylarsin vereinigt sich mit Jodvinafer schon bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden zu Jodquadriäthylarsonium. LANDOLT. — 2. Beim Erhitzen von Arsen mit Jodvinafer entsteht Dreifach-Jodarsen-Jodquadriäthylarsonium. CAHOURS und RICHE. — 3. Wird Jodvinafer mit Arsenzink oder Jodkadmium im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so entstehen Jodzink- resp. Jodkadmium-Jodquadriäthylarsonium. CAHOURS.

Quadriäthylarsoniumoxydhydrat. $(C^4H^5)^4AsO,HO$. — Die aus dem Jodsalz mittelst Silberoxyd dargestellte wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten bei möglichst abgehaltener Luft eine weisse Masse, die an der Luft rasch Wasser und Kohlensäure anzieht. Sie bläut geröthetes Lackmus stark, treibt Ammoniak schon in der Kälte aus und fällt aus den Lösungen der schweren Metallsalze die Oxyde. LANDOLT.

Zweifach-schwefelsaures Quadriäthylarsoniumoxyd. — Man fällt wässriges Jodsalz mit einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd. Das Filtrat setzt beim Abdampfen körnige Krystalle ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Sie sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. LANDOLT.

			LANDOLT
16 C	96	33,33	33,05
20 H	20	6,94	7,55
O	8	2,78	—
HO	9	3,13	—
2 SO^3	80	27,78	28,23
As	75	26,04	—
$(C^4H^5)^4AsO,SO^3+HO,SO^3$	288	100,00	

Jod-Quadriäthylarsonium. $(C^4H^5)^4AsJ$. — Man vermischt entweder gleiche Atome Triäthylarsin und Jodvinafer, LANDOLT, oder kocht die Doppelsalze des Jod-Quadriäthylarsoniums mit Jodarsen, Jodzink oder Jodkadmium mit wässrigem Kali, CAHOURS. Es scheidet sich im letzteren Falle als allmälig erstarrendes Oel aus, welches man einige Zeit der Luft aussetzt, um anhängendes Kali in kohlensaures zu verwandeln, und dann aus siedendem Weingeist krystallisirt. CAHOURS. — Lange, farblose Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Vinäther lösen. — Beim Erhitzen sublimirt Arsen und entweichen weisse entzündliche Dämpfe. LANDOLT. Beim Destilliren mit festem Kalihydrat entsteht Triäthylarsin. CAHOURS. In seinem übrigen Verhalten gleicht es dem Jodkalium. LANDOLT

			Landolt	Cahours
16 C	96	30,19	28,77	29,92
20 H	20	6,29	6,84	6,45
J	127	39,94	39,45	29,72
As	75	23,58	—	—
$(C^4H^5)^4AsJ$	318	100,00		

Trijod-Quadriäthylarsonium. $(C^4H^5)^4AsJ^3$. — Setzt man zu der weingeistigen Lösung des Jodsalzes 2 At. Jod, so scheidet sich ein schwarzes Pulver aus, das sich beim Kochen löst und beim Erkalten in braunen Nadeln krystallisirt. — Zersetzt sich beim Erhitzen in Jodvinafer und Jodbiäthylarsid. $(C^4H^5)^4AsJ^3 = 2C^4H^5J + (C^4H^5)^2AsJ$. Cahours.

			Cahours
16 C	96	16,78	16,52
20 H	20	3,49	3,61
3 J	381	66,62	66,73
As	75	13,11	—
$(C^4H^5)^4AsJ^3$	572	100,00	

Brom-Quadriäthylarsonium. $(C^4H^5)^4AsBr$. — Weisse zerfliessliche Krystalle. Leicht löslich auch in Weingeist. Hält 29,75—29,83 Br (Rechn. 29,52 Br). Cahours.

Chlor-Quadriäthylarsonium. $(C^4H^5)^4AsCl + 8$ Aq. — Man sättigt das Hydrat mit Salzsäure. Die beim Verdunsten entstehenden Krystalle sind sehr zerfliesslich, schmelzen beim Erhitzen anfangs im Krystallwasser, werden aber in höherer Temperatur vollständig zersetzt. Vitriolöl entwickelt damit Salzsäure, Silbersalze fällen Chlorsilber, Einfach-Chlorquecksilber scheidet ein unlösliches Doppelsalz aus. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Vinäther. Hält 11,88—11,98 Proc. Cl (Rechn. 11,89 Cl). Landolt.

Jodarsen-Jodquadriäthylarsonium. — Darstellung s. oben. Krystallisirt aus kochendem Weingeist in dünnen, glänzenden, röthlichen Nadeln, die in gelinder Wärme schmelzen und bei stärkerm Erhitzen sich verflüchtigen. — Beim Kochen mit wässrigem Kali wird Jodquadriäthylarsonium als Oel abgeschieden, und die Lösung hält Jodkalium und arsenigsaures Kali. Cahours und Riche. Cahours.

			Cahours
16 C	96	12,40	12,23
20 H	20	2,58	2,65
4 J	508	65,64	65,60
2 As	150	19,38	—
$(C^4H^5)^4AsJ,AsJ^3$	774	100,00	

Jodzink-Jodquadriäthylarsonium. — Bei 24stündigem Erhitzen von gepulvertem Arsenzink mit Jodvinafer auf 170—175° entsteht eine zusammenhängende graue Masse, deren weingeistiger Auszug beim freiwilligen Verdunsten schwach gelbliche, glänzende, an den Enden pyramidal zugespitzte Prismen abscheidet. Diese zersetzen sich mit kochender Kalilauge in das Jodsalz, Jodkalium und Zinkoxydhydrat, geben aber beim Destilliren mit festem Kalihydrat Triäthylarsin. Cahours.

			Cahours
16 C	96	20,08	19,62
20 H	20	4,19	4,18
2 J	254	53,14	53,05
Zn	33	6,90	—
As	75	15,69	—
$(C^4H^5)^4AsJ,ZnJ$	478	100,00	

Jodkadmium - Jodquadriäthylarsonium. $(C^4H^5)^4AsJ, CdJ$. — Schwach gelbliche Prismen, welche wie das vorhergehende Salz dargestellt werden und sich ähnlich verhalten. Halten 50,72—51,22 Proc. J (Rechn. 50,69 J). Cahours.

Chlorplatin - Chlorquadriäthylarsonium. $(C^4H^5)^4AsCl, PtCl^2$. — Aus einer mit Zweifach-Chlorplatin versetzten Lösung des Chlorsalzes scheiden sich allmälig kleine, orangerothe Krystalle ab, die sich sehr schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösen. Halten 24,55—24,70 Proc. Pt (Rechn. 24,91 Pt). Cahours.

* Bromoäthyltriäthylarsonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Bromoäthyltriäthylarsonium* = $C^4(C^4H^4Br)(C^4H^5)^2AsH^2,H^3$=$(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3As$).

Hofmann. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 311.

Brom-Bromoäthyltriäthylarsonium. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3AsBr$. — Man digerirt ein Gemisch von Triäthylarsin und stark überschüssigem Bibromvine in geschlossener Röhre bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur, behandelt das Product mit Wasser, um das darin unlösliche nicht angegriffene Bibromvine zu trennen und verdunstet die wässrige Lösung des entstandenen Bromsalzes. Die erhaltenen Krystalle werden aus Weingeist umkrystallisirt. — Farblose Rhombendodekäeder. (Näheres über Krystallform von Sella s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 312).

Chlorplatin-Chlor-Bromoäthyltriäthylarsonium. $(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3AsCl,PtCl^2$. — Das aus dem Bromsalz durch Behandlung mit Chlorsilber darzustellende Chlorsalz liefert nach dem Versetzen mit Zweifach-Chlorplatin schöne Nadeln des Doppelsalzes. Schwer löslich in kaltem wie in kochendem Wasser. Hält 20,90—21,18 Proc. Pt (Rechn. 20,77 Pt). Hofmann.

* Vinyltriäthylarsonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinyltriäthylarsonium* = $C^4(C^4H^3)(C^4H^5)^2AsH^2, H^3 = (C^4H^3)(C^4H^5)^3As$).

Hofmann. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 313.

Vinyltriäthylarsonium-Hydrat. $(C^4H^3)(C^4H^5)^3AsO, HO$. — Die wässrige Lösung wird durch Behandlung von Brom-Bromoäthyltriäthylarsonium mit überschüssigem Silberoxyd erhalten.

Chlorgold - Chlorvinyltriäthylarsonium. $(C^4H^3)(C^4H^5)^3AsCl, AuCl^3$. — Das durch Sättigen des Hydrats mit Salzsäure zu erhaltene Chlorsalz gibt mit Dreifach-Chlorgold einen gelben, schwer löslichen, schwach krystallinischen Niederschlag. Hält 37,58 Proc. Au (Rechn. 37,31 Au).

Chlorplatin-Chlorquadriäthylarsonium. $(C^4H^3)(C^4H^5)^3AsCl, PtCl^2$. — Wird wie das Golddoppelsalz dargestellt. Ziemlich leicht lösliche Oktaëder. Hält 27,07 Proc. Cl und 24,78 — 25,15 Proc. Pt (Rechn. 27,01 Cl und 25,05 Pt). Hofmann.

* Bimethylbiäthylarsonium-Verbindungen. (V. 82.)



(*Bimethylbiäthylarsonium* = $C^4(C^2H^3)^2(C^4H^5)AsH^2, H^3 = (C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As.$)

Cahours und Riche (1854). *Compt. rend.* 39, 541; *Ann. Pharm.* 92, 361. Cahours. *Compt. rend.* 49, 87; *Ann. Pharm.* 112, 228. — *Ann. Pharm.* 122, 192.

Arsenmethyläthylium-Verbindungen, Cahours nnd Riche.

Bildung. Jodvinafer und Kakodyl zerlegen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Jodbimethylbiäthylarsonium und Jodkakodyl. $2(C^4H^5)J + 2(C^2H^3)^2As = (C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsJ + (C^2H^3)^2AsJ$. — Bromvinafer wirkt auf Kakodyl ähnlich, aber langsamer. — Chlorvinafer erzeugt mit Kakodyl erst bei 180—200° Chlorkakodyl und Chlorbimethylbiäthylarsonium. — Schwefelvinafer und Kakodyl setzen sich beim Erhitzen um in Schwefelkakodyl und Schwefel-Bimethylbiäthylarsonium. Cahours und Riche.

Schwefel-Bimethylbiäthylarsonium. — Krystallisirt. Cahours und Riche.

Schwefelsaures-Bimethylbiäthylarsoniumoxyd. $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO, SO^3$. — Oktaëder. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Hält 33,94 Proc. C, 7,69 H und 18,73 SO^3 (Rechn. 34,12 C, 7,58 H und 18,96 SO^3). Cahours und Riche. Cahours.

Jod-Bimethylbiäthylarsonium. — Weisse Krystalle. Cahours und Riche. Cahours.

			Cahours, Mittel
12 C	72	24,83	24,59
16 H	16	6,51	5,62
J	127	43,80	43,76
As	75	25,86	—
$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsJ$	290	100,00	

Dreifach-Jod-Bimethylbiäthylarsonium. $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsJ^3$. — Entsteht durch directe Vereinigung von Jod mit dem Jodsalz. Braune metallglänzende Prismen, welche sich schwer in kaltem Weingeist lösen. Halten 69,85 Proc. J (Rechn. 70,03 J).

Brom-Bimethylbiäthylarsonium. — Sehr zerfliessliche Krystalle. Cahours und Riche. Cahours.

			Cahours
12 C	72	29,63	29,54
16 H	16	6,58	6,69
Br	80	32,93	32,75
As	75	30,86	—
$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsBr$	243	100,00	

Chlor-Bimethylbiäthylarsonium. — Lange, farblose Nadeln. Cahours und Riche. Cahours.

			Cahours
12 C	72	36,27	36,11
16 H	16	8,06	8,18
Cl	35,5	17,89	17,72
As	75	37,78	—
$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsCl$	198,5	100,00	

Salpeters. Bimethylbiäthylarsoniumoxyd. $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO,NO^5$. — Kleine, körnige, sehr zerfliessliche Krystalle. Halten nach dem Trocknen 31,85 Proc. C, 7,23 H und 6,35 N (Rechn. 32,0 C, 7,11 H und 6,22 N). CAHOURS und RICHE. CAHOURS.

Chlorplatin-Chlorbimethylbiäthylarsonium. — Zweifach-Chlorplatin erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorsalzes einen gelben Niederschlag, der aus kochendem wässrigem Weingeist in schönen orangerothen Nadeln krystallisirt. CAHOURS und RICHE. CAHOURS.

			CAHOURS
12 C	72	19,59	19,22
16 H	16	4,35	4,47
3 Cl	106,5	28,98	29,12
As	75	20,41	—
Pt	98	26,67	26,50
$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsCl,PtCl^2$	367,5	100,00	

Das Chlorsalz verbindet sich auch mit *Einfach-Chlorquecksilber* zu farblosen, atlasglänzenden Nadeln, sowie mit *Dreifach-Chlorgold* zu goldgelben Nadeln. CAHOURS und RICHE.

Arsenkern $C^4As^2H^4$.

* Vinesextiäthylbiarsonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinesextiäthylbiarsonium* = $C^4(C^4H^5)^4As^2,(C^4H^5)^2H^4 = (C^4H^4)(C^4H^5)^6As^2$).

HOFMANN. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 316.

Aethylenhexäthyldiarsonium-Verbindungen, HOFMANN.

Brom-Bromoäthylarsonium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Triäthylarsin, bei 150° aber entsteht in einigen Stunden durch directe Verbindung *Brom-Vinesextiäthylbiarsonium*, $(C^4H^4)(C^4H^5)^6As^2Br^2$. Aus diesem wird durch Behandlung mit Silberoxyd das stark basische Hydrat erhalten, welches mit den Säuren wohlkrystallisirende Salze liefert.

Chlorgold-Chlor-Vinesextiäthylbiarsonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6As^2Cl^2$, $2\,AuCl^3$. — Der durch Dreifach-Chlorgold in der Lösung des Chlorsalzes entstehende gelbe, schwach krystallinische Niederschlag krystallisirt aus kochender Salzsäure in goldglänzenden Blättchen. Hält 37,89 Proc. Au (Rechn. 38,25 Au).

Chlorplatin-Chlor-Vinesextiäthylbiarsonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6As^2Cl^2$, $2\,PtCl^2$. — Blassgelber, krystallinischer Niederschlag, in kochender Salzsäure löslich und daraus beim Erkalten krystallisirend. Hält 25,78 – 25,89 Proc. Pt (Rechn. 25,89). HOFMANN.

Phosphorarsenkern. C^4PAsH^4.

* Vinesextiäthylphospharsonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinesextiäthylphospharsonium* = $C^4(C^4H^5)^4PAs,(C^4H^5)^2H^4 = (C^4H^4)(C^4H^5)^6PAs$).

HOFMANN. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 306.

Aethylenhexäthylphospharsonium-Verbindungen, HOFMANN.

Brom-Bromoäthyltriäthylphosphonium und Triäthylarsin vereinigen sich beim Digeriren im zugeschmolzenen Rohr zu *Brom-Vine-*

sextiäthylphospharsonium, $(C^4H^4)(C^4H^5)^6PAsBr^2$, welches durch Silberoxyd in der *Kälte* in Vinesextiäthylphospharsoniumoxydhydrat, $(C^4H^4)(C^4H^5)^6PAsO^2$, 2 HO, verwandelt wird.

Die Lösung des Hydrats zerlegt sich beim Kochen in Oxyäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat u. Triäthylarsin. $(C^4H^4)(C^4H^5)^6PAsO^2$, 2 HO = $(C^4H^5)^3As + (C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3PO$, HO. — Durch Sättigen des Hydrats mit den betreffenden Säuren werden die Salze erhalten, von denen das Brom- uud Jodsalz in schönen Nadeln krystallisiren.

Chlorplatin-Chlor-Vinesextiäthylphospharsonium. — Die wässrige Lösung des Chlorsalzes gibt mit Zweifach-Chlorplatin einen blassgelben, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der aus kochender Salzsäure in orangerothen ein- und eingliedrigen Prismen krystallisirt. (Näheres über Krystallform von Sella s. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 307).

			Hofmann
28 C	168	23,38	22,87
34 H	34	4,73	4,77
6 Cl	213	29,65	29,46
P	31	4,32	—
As	75	10,44	—
2 Pt	197,4	27,48	—
$(C^4H^4)(C^4H^5)^6PAsCl^2,2PtCl^2$	718,4	100,00	

Stickstoffarsenkern C^4NAsH^4.

* Vinetriäthylarsammonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Vinetriäthylarsammonium* = $C^4(C^4H^5)^3NAsH,H^6 = (C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NAs$.)

Hofmann. *Ann. Pharm.* 1861, Suppl. 1, 318.

Brom-Bromoäthyltriäthylarsonium und Ammoniak vereinigen sich bei 100° in wenigen Stunden zu *Brom-Vinetriäthylarsammonium*, $(C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NAsBr^2$, welches durch Silberoxyd in *Vinetriäthylarsammoniumoxydhydrat*, $(C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NAsO^2$, 2HO, übergeführt wird.

Chlorgold-Chlor-Vinetriäthylarsammonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NAsCl^2$, 2 $AuCl^3$. — Der aus dem Chlorsalz durch Dreifach-Chlorgold gefällte gelbe Niederschlag krystallisirt aus kochender Salzsäure in goldglänzenden Blättchen. Hält 44,22 Proc. Au (Rechn. 44,52 Au).

Chlorplatin-Chlor-Vinetriäthylarsammonium. $(C^4H^4)(C^4H^5)^3H^3NAsCl^2$, 2 $PtCl^2$. — Krystallisirt aus kochender Salzsäure in Nadeln. Hält 31,72 Proc. Pt (Rechn. 31,97 Pt). Hofmann.

Antimonkern C^4SbH^5.

* Triäthylstibin. $C^4(C^4H^5)^2SbH^3, H^2 = (C^4H^5)^3Sb$. (V. 82.)

C. Löwig und E. Schweizer (1850). *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Nr. 45 u. 51; *Ann. Pharm.* 75, 315 u. 327; *J. pr. Chem.* 49, 385 u. 50, 321; *Pogg.* 80, 338; *Chem. Centr.* 1850, 230, 536 u. 545; *Instit.* 1850, 172 u. 1851, 30; *Chem. Gaz.* 1850, 201, 372, 395 u. 420.

Stibäthyl, LÖWIG und SCHWEIZER. *Stibäthin*, LAURENT und GERHARDT. *Stibtriäthyl. Antimonäthyl. Antimontriäthyl. Antimonteräthid*, FRANKLAND.

Bildung und Darstellung. 1. Man befeuchtet Antimonkalium (wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 5 Th. rohem Weinstein und 4 Th. Antimon allmälig im bedeckten Tiegel bis zur Verkohlung des Weinsteins erhitzt, darauf eine Stunde lang weissglüht und dann im luftdicht verschlossenen Ofen langsam erkalten lässt), welches man mit 2—3 Th. Quarzsand zu einem feinen Pulver zerrieben hat, in einem kleinen, kurzhalsigen, mit einem in eine Vorlage tauchenden Entwicklungsrohr versehenen Kolben mit Jodvinafer. Von letzterem destillirt in Folge der rasch eintretenden Erwärmung der Ueberschuss ab. Sobald nichts mehr übergeht, wird der Kolben mit einer etwas Antimonkalium enthaltenden und mit Kohlensäure erfüllten Vorlage in Verbindung gesetzt und durch langsames Erhitzen im Kohlensäurestrom das Triäthylstibin übergetrieben. Dieses rectificirt man in einer Kohlensäureatmosphäre, wobei die zuerst destillirenden Antheile, welche Jod-Quadriäthylstibonium enthalten, entfernt werden. LÖWIG und SCHWEIZER. — 2. Man destillirt Jod-Triäthylstibin mit gekörntem Zink. BUCKTON (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 115).

Eigenschaften. Wasserklare, sehr dünnflüssige, das Licht ziemlich stark brechende, bei —29° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 16° 1,3244. Kocht unter 0,730 Met. Druck bei 158°,5. Dampfdichte 7,438. Riecht unangenehm zwiebelartig. LÖWIG und SCHWEIZER.

			LÖWIG u. SCHWEIZER Mittel		Maass	Dichte
12 C	72	33,33	33,59	C-Dampf	12	4,9920
15 H	15	6,95	7,19	H-Gas	15	1,0395
Sb	129	59,72	59,56	Sb-Dampf	$^1/_2$	8,9436
$(C^4H^5)^3Sb$	216	100,00		Triäthylstibin-	2	14,9751
				Dampf	1	7,4875

Das Triäthylstibin erzeugt an der Luft, indem es *Sauerstoff* aufnimmt, zuerst einen dicken weissen Rauch von Antimonoxyd-Triäthylstibinoxyd, entzündet sich dann rasch und verbrennt mit weisser, stark leuchtender Flamme. Bei langsamer Oxydation entsteht neben dickflüssigem Triäthylstibinoxyd weisses, pulvriges Antimonoxyd-Triäthylstibinoxyd. — Es verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung auch direct mit *Schwefel, Selen, Jod, Brom* und *Chlor.* — Verdünnte *Salpetersäure* verwandelt unter langsamer Entwicklung von Stickoxyd in salpetersaures Triäthylstibinoxyd. Rauchende Salpetersäure bewirkt Verbrennung unter starker Lichtentwicklung. — Rauchende *Salzsäure* und *Hydrobromgas* geben Chlor- resp. Brom-Triäthylstibin, indem Wasserstoff frei wird. — Mit *Jodvinafer* verbindet sich das Triäthylstibin zu Jodquadriäthylstibonium. LÖWIG und SCHWEIZER.

Es löst sich leicht in *Weingeist* und *Vinäther.* LÖWIG und SCHWEIZER.

* Triäthylstibinoxyd. $C^4(C^4H^5)^2SbH^3, H^2O^2 = (C^4H^5)^3SbO^2$. (V. 82.)

C. Löwig und Schweizer (1850). *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Nr. 45 u. 51; *Ann. Pharm.* 75, 315 u. 327; *J. pr. Chem.* 49, 385 u. 50, 321.

C. Löwig. *J. pr. Chem.* 60, 352; *Ann. Pharm.* 88, 323.

W. Merck. *J. pr. Chem.* 66, 56; *Ann. Pharm.* 97, 329; *Chem. Centr.* 1855, 839; *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 227.

Stibäthyloxyd, Löwig u. Schweizer. *Stibtriäthyloxyd. Antimonäthyloxyd.*

Bildung und Darstellung. 1. Bei langsamer Oxydation des trocknen oder in Weingeist oder Vinäther gelösten Triäthylstibins an der Luft. Man lässt am besten eine verdünnte weingeistige Lösung langsam verdunsten und zieht aus dem Rückstande, welcher zugleich etwas Antimonoxyd-Triäthylstibinoxyd enthält, das Triäthylstibinoxyd durch Aether aus, den man verflüchtigt. Zweckmässig wiederholt man das Lösen in Aether und das Verdampfen zur Trockne einige Male. Löwig und Schweizer. — 2. Man zersetzt wässriges schwefelsaures Triäthylstibinoxyd mit Barytwasser. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Weingeist, zerlegt die in Lösung gegangene Verbindung von Triäthylstibinoxyd und Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirt und verdunstet zur Trockne. Löwig und Schweizer. — 3. Man schüttelt eine weingeistige Lösung von Triäthylstibin mit Quecksilberoxyd. Die vom ausgeschiedenen metallischen Quecksilber getrennte Lösung wird verdunstet. Löwig und Schweizer. — 4. Man zersetzt wässriges Jod-Triäthylstibin mit frisch gefälltem Silberoxyd. Einen in Lösung bleibenden Rest des letzteren scheidet man durch vorsichtiges Zusetzen von Hydriodsäure aus, filtrirt und verdunstet. Merck.

Eigenschaften. Wasserhelle, durchsichtige, sehr dickflüssige Flüssigkeit von sehr bitterm Geschmack. Löwig und Schweizer. Merck.

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* im Glasröhrchen entweichen weisse, mit heller Flamme verbrennende Dämpfe und es bleibt ein Antimon und Kohle haltender Rückstand. Löwig und Schweizer. — 2. Rauchende *Salpetersäure* zersetzt unter Feuererscheinung. Löwig u. Schweizer. — 3. *Salzsäure, Hydrobrom-* und *Hydriodsäure* erzeugen damit Chlor- resp. Jod- und Brom-Triäthylstibin unter Bildung von Wasser. Löwig u. Schweizer. — 4. Die mit *Hydrothion* gesättigte Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten Schwefel-Triäthylstibin. Löwig und Schweizer. — 5. *Kalium* reducirt zu Triäthylstibin. Löwig und Schweizer.

Verbindungen. Das Triäthylstibinoxyd löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist,* weniger in *Vinäther.* — Es bildet mit den Säuren *Salze*, welche sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist lösen, bitter schmecken, aber selbst in grossen Mengen nicht brechenerregend wirken. Merck. Löwig und Schweizer. — Es fällt Manganoxydul, Bleioxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd aus ihren Salzen, ferner Alaunerde und Zinkoxyd. Letztere lösen sich im Ueberschuss des Triäthylstibinoxyds, die ersteren nicht. Merck.

Kohlensaures Triäthylstibinoxyd. — Die beim Behandeln von wässrigem Jod-Triäthylstibin mit kohlensaurem Silberoxyd ent-

stehende Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbade syrupdickes, unkrystallinisches kohlensaures Salz. MERCK. — Das kohlensaure Salz von MERCK ist wohl nur das Oxyd. STRECKER (*Handwörterb. d. Chem.*, 2. Aufl. II, 1, 92).

Schwefelsaures Triäthylstibinoxyd. — a. *Einfach.* $(C^4H^5)^3SbO^2, SO^3,HO$. ($(C^4H^5)^3SbO, SO^3$ nach MERCK.) — Man zersetzt Jod-Triäthylstibin-Triäthylstibinoxyd mit schwefelsaurem Silberoxyd und verdunstet das Filtrat, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure. — Durchsichtige, unkrystallinische, gummiartige, zu einem weissen Pulver zerreibbare Masse. Zerfliesst an der Luft und löst sich in jedem Verhältniss in Wasser. Hält 14,8 Proc. SO^3 (Rechn. 14,7 SO^3). MERCK.

b. *Zweifach.* $(C^4H^5)^3SbO^2, 2SO^3$. — Wird am reinsten durch Zersetzung von Schwefeltriäthylstibin mit Kupfervitriol erhalten. Die syrupdicke Lösung setzt kleine weisse Krystalle ab, welche etwas über 100° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, bitter schmecken, sich leicht in Wasser, schwerer in Weingeist und beinahe gar nicht in Vinäther lösen. LÖWIG und SCHWEIZER.

Salpetersaures Triäthylstibinoxyd. — a. *Einfach.* $(C^4H^5)^3SbO^2, NO^5, HO$. ($(C^4H^5)^3SbO,NO^5$ nach MERCK.) — Man zersetzt Triäthylstibinoxyjodür mit salpetersaurem Silberoxyd und verdunstet das Filtrat, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure. — Strahlig-krystallinische, nicht zerfliessliche, aber sehr leicht in Wasser lösliche Masse. Hält 19,0 Proc. NO^5 (Rechn. 18,9 NO^5). Verdünnte Salpetersäure verwandelt in das zweifach-saure Salz. MERCK.

b. *Zweifach.* $(C^4H^5)^3SbO^2, 2NO^5$. — Man sättigt Triäthylstibinoxyd mit Salpetersäure oder löst Triäthylstibin in verdünnter erwärmter Salpetersäure, wobei unter Entwicklung von Stickoxyd etwas Antimonoxyd gefällt wird. Die saure, stark concentrirte Lösung scheidet auf dem Wasserbade Oeltropfen aus, die beim Erkalten krystallinisch erstarren und, in wenig Wasser gelöst, beim freiwilligen Verdunsten in grossen rhomboidalen Prismen anschiessen. — Schmilzt bei 62°,5 zu einer klaren, bei 57° krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, röthet Lackmus, schmeckt bitter, verpufft beim Erhitzen, Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Weingeist, kaum in Vinäther. LÖWIG und SCHWEIZER.

Antimonoxyd-Triäthylstibinoxyd. Stibäthylsäure oder *Aethylstibylsäure* von LÖWIG und SCHWEIZER, *antimonigsaures Stibäthyloxyd* LÖWIG's. $(C^4H^5)^3SbO^2, 2SbO^3$. — Entsteht bei der langsamen Oxydation des Triäthylstibins an der Luft (der weisse Rauch besteht fast ganz daraus), insbesondere auch beim freiwilligen Verdunsten der vinätherischen Lösung neben Triäthylstibinoxyd. Behandelt man den im letzteren Falle bleibenden Rückstand mit Vinäther, welcher das Oxyd löst, so bleibt es als weisses, amorphes, bitter schmeckendes Pulver zurück. Es löst sich gut in Wasser und Weingeist, schwierig in Aether. Die wässrige Lösung wird beim Erwärmen dick wie Stärkekleister und trocknet zu einer porcellanartigen, zerreiblichen Masse ein. Salz-

säure fällt aus der weingeistigen Lösung Chlor-Triäthylstibin und Hydrothion aus der wässrigen Lösung Dreifach-Schwefelantimon-Schwefeltriäthylstibin. Löwig und Schweizer. Löwig.

			Löwig, Mittel
12 C	72	13,38	12,63
15 H	15	2,78	2,74
8 O	64	11,92	—
3 Sb	387	71,92	69,01
$(C^4H^5)^3SbO^2, 2\,SbO^3$	538	100,00	

Essigsaures Triäthylstibinoxyd. — Die mit Essigsäure gesättigte Lösung des Oxyds hinterlässt im Wasserbade einen unkrystallisirbaren Syrup. Merck.

* Schwefel-Triäthylstibin. $C^4(C^4H^5)^2SbH^3,H^2S^2 = (C^4H^5)^3SbS^2$. (V. 82.)

Löwig und Schweizer (1850). *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Nr. 45 und 51. (Weit. Lit.-Nachw. s. b. Triäthylstibin.)

Löwig. *J. pr. Chem.* 60, 352; *Ann. Pharm.* 88, 323.

Schwefelstibäthyl, Löwig und Schweizer. *Stibtriäthylsulfür.*

Bildung und Darstellung. 1, Man bringt Triäthylstibin und Schwefel unter Wasser zusammen, befördert die Vereinigung durch gelindes Erhitzen und verdunstet die entstandene Lösung. Löwig und Schweizer. — 2. Man kocht vinätherisches Triäthylstibin mit reinen Schwefelblumen, trennt die Lösung vom überschüssigen Schwefel und verdunstet. Zur Reinigung wird die erhaltene Krystallmasse, nachdem sie zur Oxydation beigemengten Triäthylstibins einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist, wiederholt aus Vinäther unkrystallisirt. Löwig und Schweizer. — 3. Man überlässt eine mit Hydrothion gesättigte weingeistige Lösung von Triäthylstibinoxyd dem freiwilligen Verdunsten. Merck (*J. pr. Chem.* 66, 56).

Eigenschaften. Voluminöse, silberglänzende Krystallmasse, die bei 100° schmilzt und krystallinisch wieder erstarrt. Riecht unangenehm mercaptanähnlich und schmeckt bitter. Löwig und Schweizer.

			Löwig u. Schweizer, Mittel
12 C	72	29,03	29,09
15 H	15	6,05	6,25
2 S	32	52,01	51,61
Sb	129	12,91	13,06
$(C^4H^5)^3SbS^2$	248	100,00	

Zersetzungen. Bei stärkerm *Erhitzen* erfolgt Zersetzung unter Bildung flüssiger, dem Schwefelvinafer ähnlicher Producte. — Rauchende *Salpetersäure* bewirkt Entzündung. — *Kalium* entwickelt Dämpfe von Triäthylstibin. — Die wässrige Lösung des Schwefel-Triäthylstibins fällt aus den Lösungen vieler Metallsalze Schwefelmetalle und entwickelt mit verdünnten Säuren Hydrothion. Löwig und Schweizer. — Beim Kochen mit überschüssigem wässrigem *Cyankalium* enssteht Triäthylstibin und Schwefelcyankalium. Buckton (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 115).

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser*, *Weingeist* und warmem *Vinäther*. Löwig und Schweizer.

Schwefelantimon-Schwefeltriäthylstibin. $(C^4H^5)^3SbS^2, 2\,SbS^3$. — Man trägt Kermes in eine Lösung von überschüssigem Triäthylstibin ein, oder fällt Antimonoxyd-Triäthylstibinoxyd mit Hydrothion. — Hellgelbes, beim Erwärmen braunroth werdendes Pulver von unangenehmem, mercaptanähnlichem Geruch. — Rauchende Salpetersäure zersetzt unter Feuererscheinung. Verdünnte Schwefelsäure scheidet Kermes ab und löst unter Entwicklung von Hydrothion schwefelsaures Triäthylstibinoxyd. Löwig.

			Löwig
12 C	72	11,96	11,68
15 H	15	2,49	2,59
8 S	128	21,27	20,70
3 Sb	387	64,28	—
$(C^4H^5)^3SbS^2, 2\,SbS^3$	602	100,00	

* Selen-Triäthylstibin. (V. 82.)

Löwig und Schweizer (1850). Liter.-Nachw. s. b. Triäthylstibin.

Selenstibäthyl. Stibtriäthylselenür.

Krystallisirt beim Erkalten einer mit gefälltem Selen gekochten vinätherischen Triäthylstibinlösung. Gleicht dem Schwefel-Triäthylstibin, zersetzt sich aber an der Luft sehr bald unter Abscheidung von Selen. Löwig u. Schweizer.

*Jod-Triäthylstibin. $C^4(C^4H^5)^2SbH^3,H^2J^2 = (C^4H^5)^3SbJ^2$. (V. 82.)

Löwig und Schweizer (1850). Liter.-Nachw. s. beim Triäthylstibin.
Merck. *J. pr. Chem.* 66, 56; *Ann. Pharm.* 97, 329; *Chem. Centr.* 1855, 839.
Strecker. *Ann. Pharm.* 105, 306.

Die beim freiwilligen Verdunsten einer mit Jod bis zur beginnenden Färbung versetzten weingeistigen Lösung von Triäthylstibin entstehenden Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist und zuletzt aus Vinäther gereinigt. — Farblose, durchsichtige, bei 70°,5 schmelzende und bei derselben Temperatur krystallinisch wieder erstarrende Nadeln, die sich bei 100° zwar zum kleineren Theil unzersetzt verflüchtigen, aber schon in wenig höherer Temperatur unter Bildung dicker weisser Dämpfe zersetzt werden. — Verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure, sowie gegen Metallsalze wie Jodkalium. Brom und Chlor scheiden Jod ab. Salzsäure bildet Chlor-Triäthylstibin. Salpetersäure scheidet Jod aus und bildet salpetersaures Triäthylstibinoxyd. Kalium macht daraus Triäthylstibin frei. — Löst sich in Wasser, leichter in Weingeist und Vinäther. Löwig und Schweizer.

			Löwig u. Schweizer, Mittel
12 C	72	15,32	14,92
15 H	15	3,19	3,25
2 J	254	54,04	53,98
Sb	129	27,45	27,58
$(C^4H^5)^3SbJ^2$	470	100,00	

Triäthylstibinoxyd-Jodtriäthylstibin, *Stibtriäthyloxyjodür.* $(C^4H^5)^3SbJ^2 + (C^4H^5)^3SbO^2$. (Merck's *Stibtriäthyljodür* = $(C^4H^5)^3SbJ$). *Bildung und Darstellung.* 1. Beim freiwilligen Verdunsten einer gemischten weingeistigen Lösung von Jod-Triäthylstibin und Ammoniak. $2(C^4H^5)^3SbJ^2 + 2NH^3 + 2HO = [(C^4H^5)^3SbJ^2 + (C^4H^5)^3SbO^2] + 2NH^4J$. Es krystallisirt zuerst das Doppelsalz rein, dann gemengt mit Hydriod-Ammoniak, zuletzt reines Hydriod-Ammoniak. Merck. Strecker. — 2. Beim Verdunsten einer weingeistigen Mischung gleicher Atome Jod-Triäthylstibin und Triäthylstibinoxyd. Strecker. Merck sättigte die eine Hälfte einer vinätherischen Lösung von Triäthylstibin genau mit Jod, mischte die andere Hälfte hinzu und liess in einem Becherglase, das mit einem Trichter bedeckt war und in welches ein fortwährender Kohlensäurestrom geleitet wurde, langsam verdunsten. Hierbei ist nach Strecker entweder trotz des Kohlensäurestromes eine durch den Luftzutritt bewirkte vorgängige Oxydation des Triäthylstibins oder eine Betheiligung des im feuchten Vinäther enthaltenen Wassers anzunehmen. $2(C^4H^5)^3Sb + 2(C^4H^5)^3SbJ^2 + 2HO = [(C^4H^5)^3SbJ^2 + (C^4H^5)^3SbO^2] + 2(C^4H^5)^3HSbJ$. — 3. Beim Versetzen einer Lösung von vinätherischem Triäthylstibinoxyd mit Hydriod bis zur eben beginnenden Trübung. Die Flüssigkeit wird der freiwilligen Verdunstung überlassen. Strecker (*Handwörterb. d. Chem.,* 2. Aufl. II. 1, 93).

Eigenschaften. Wasserhelle, harte, glasglänzende, geruchlose, reguläre Oktaëder oder Tetraëder. Merck.

			Merck, Mittel	Strecker
24 C	144	20,51	20,68	—
30 H	30	4,28	4,57	—
2 J	254	36,18	37,19	36,9
2 O	16	2,28	—	—
2 Sb	258	36,75	37,84	—
$(C^4H^5)^3SbJ^2+(C^4H^5)^3SbO^2$	702	100,00		

Zersetzungen. Jod wird unter Entfärbung von den Lösungen des Triäthylstibinoxyd-Jodtriäthylstibins aufgenommen. Dabei scheidet sich ein weisses Pulver ab und das Filtrat gibt Krystalle von Jod-Triäthylstibin. — *Hydriod* fällt aus der wässrigen Lösung sogleich Jod-Triäthylstibin. — *Silberoxyd* zersetzt unter Bildung von Triäthylstibinoxyd und Jodsilber. — *Einfach-Bromquecksilber* zersetzt zu Einfach-Jodquecksilber und Triäthylstibinoxyd-Bromtriäthylstibin. *Einfach-Chlorquecksilber* verhält sich ähnlich. Merck.

Verbindungen. Das Triäthylstibinoxyd-Jodtriäthylstibin löst sich leicht in *Wasser, Weingeist* und *Vinäther.*

Mischt man Jod-Triäthylstibin mit *Zinkäthyl* und destillirt das unter starker Erwärmung entstehende Product, so wird eine schwere, gelbliche Flüssigkeit erhalten. Wird diese in einer Atmosphäre von Steinkohlengas rectificirt, so geht zuerst etwas Vinäther über, darauf folgt bei 150—160° Triäthylstibin, endlich zwischen 160—170° eine Flüssigkeit, welche entweder $(C^4H^5)^4Sb$ oder wahrscheinlicher ein Gemenge von $(C^4H^5)^3Sb$ und $(C^4H^5)^5Sb$ ist. Buckton (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 115; *Liebig-Kopp* 1860, 371).

* Brom-Triäthylstibin. $C^4(C^4H^5)^2SbH^3, H^2Br^2 = (C^4H^5)^3SbBr^2$. (V. 82.)

Löwig und Schweizer (1850). (Liter. Nachw. s. bei Triäthylstibin).
Merck. *J. pr. Chem.* 66, 56; *Ann. Pharm.* 97, 329.

Bromstibäthyl, Löwig und Schweizer. *Stibtriäthylbromür.*

Darstellung. Man versetzt weingeistiges, mit Eis erkältetes Triäthylstibin so lange mit weingeistiger Bromlösung, als deren Farbe noch verschwindet, fällt das gebildete Brom-Triäthylstibin mit Wasser, wäscht wiederholt mit letzterem und trocknet über Chlorcalcium. Löwig und Schweizer.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,953 spec. Gew. bei 17°. Erstarrt bei — 10° zu einer schneeweissen Krystallmasse. Riecht unangenehm terpentinartig und reizt beim Erwärmen zu Thränen und zum Niesen. Löwig und Schweizer.

			Löwig u. Schweizer, Mittel
12 C	72	19,15	18,95
15 H	15	4,00	4,20
2 Br	160	42,55	42,52
Sb	129	34,30	34,22
$(C^4H^5)^3SbBr^2$	376	100,00	

Zersetzungen. Zerfällt beim *Destilliren* unter Bildung einer stark rauchenden, nach Chloral riechenden Flüssigkeit. — Brennt angezündet mit weisser Flamme und entwickelt dabei stark saure Dämpfe. — *Vitriolöl* entwickelt Hydrobrom und *Chlor* scheidet Brom aus. Die weingeistige Lösung verhält sich gegen Metallsalze wie Bromkalium. Löwig und Schweizer.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in *Weingeist* und *Vinäther.* Löwig und Schweizer.

Triäthylstibinoxyd - Bromtriäthylstibin, Stibtriäthyloxybromür. $(C^4H^5)^3SbBr^2 + (C^4H^5)^3SbO^2$. (Merck's *Bromstibtriäthyl* = $(C^4H^5)^3SbBr$). — Wird durch genaue Zersetzung von einfach schwefelsaurem Triäthylstibinoxyd mit Brombaryum und Verdampfen des Filtrats im Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, als schwach krystallinische Masse erhalten. Merck.

* Chlor-Triäthylstibin. $C^4(C^4H^5)^2SbH^3, H^2Cl^2 = (C^4H^5)^3SbCl^2$. (V. 82.)

Löwig und Schweizer (1850). Liter.-Nachw. s. bei Triäthylstibin.
Merck. Liter.-Nachw. s. bei Jod-Triäthylstibin.

Chlorstibäthyl, Löwig und Schweizer. *Stibtriäthylchlorür.*

Bildung und Darstellung. Triäthylstibin entzündet sich in Chlorgas, aber mit Salzsäuregas oder rauchender wässriger Salzsäure entsteht unter Freiwerden von Wasserstoff Chlortriäthylstibin. Dieses wird auch aus den Lösungen des Jod-, Brom-, Schwefel- und Selen-Triäthylstibins, sowie der Triäthylstibinoxydsalze durch Salzsäure gefällt. Man wäscht mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Löwig und Schweizer.

Eigenschaften. Farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,540 spec. Gew. bei 17°. Bei —12° noch nicht erstarrend. Riecht nach Terpentin, schmeckt bitter. Löwig und Schweizer.

			Löwig u. Schweizer, Mittel
12 C	72	25,17	25,09
15 H	15	5,25	5,48
2 Cl	71	24,72	24,37
Sb	129	45,45	45,25
$(C^4H^5)^3SbCl^2$	287	100,00	

Zersetzungen. Zersetzt sich beim *Destilliren. Vitriolöl* entwickelt Salzsäuregas. Löwig und Schweizer.

Verbindungen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in *Weingeist* und *Vinäther*. Löwig und Schweizer.

Triäthylstibinoxyd - Chlortriäthylstibin, *Stibtriäthyloxychlorür.* $(C^4H^5)^3SbCl^2 + (C^4H^5)^3SbO^2$. (Merck's *Chlorstibtriäthyl* = $(C^4H^5)^3SbCl$). — Man versetzt die wässrige Lösung des Triäthylstibinoxyd-Jodtriäthylstibins mit Einfach-Chlorquecksilber und verdunstet das Filtrat. Weisse, strahlige, sehr zerfliessliche Masse. Die Lösung scheidet auf Salzsäurezusatz Chlortriäthylstibin aus. Merck.

			Merck
24 C	144	27,74	28,14
30 H	30	5,78	6,19
2 Cl	71	13,68	13,82
2 O	16	3,08	—
2 Sb	258	49,72	—
$(C^4H^5)^3SbCl^2+(C^4H^5)^3SbO^2$	519	100,00	

* Cyan-Triäthylstibin. (V. 82.)

Löwig und Schweizer (1850). Liter.-Nachw. s. bei Triäthylstibin.

Cyanstibäthyl, Löwig und Schweizer. *Stibtriäthylcyanür.*

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Schwefel-Triäthylstibin und Cyanquecksilber entsteht unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber eine Lösung, welche anfangs das Verhalten des Cyankaliums zeigt, aber nach 24stündigem Stehen oder nach dem Erwärmen nicht mehr und nun mit Kali Ammoniak entwickelt. — Aus einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber scheidet Jod-Triäthylstibin anfangs Jodquecksilber ab. Dieses verschwindet auf weiteren Zusatz des Jodtriäthylstibins, und beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich kleine, harte, glänzende, schwefelgelbe, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle aus, die mit Salzsäure Jodquecksilber, Blausäure und Chlortriäthylstibin geben und wahrscheinlich eine Verbindung von Cyan-Triäthylstibin mit Jodquecksiber sind. Löwig und Schweizer.

* Quadriäthylstibonium-Verbindungen. (V. 82.)

(*Quadriäthylstibonium* = $C^4(C^4H^5)^3SbH^2,H^3 = (C^4H^5)^4Sb$).

R. Löwig (1855). *J. pr. Chem.* 64, 415; *Ann. Pharm.* 97, 322; *Chem. Centr.* 1855, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 373; *Chem. Gaz.* 1855. 266; *Chem. Soc. Qu. J.* 8, 260.

Stibäthylium-Verbindungen, Löwig. *Antimonteträthylium-Verbindungen.*

Quadriäthylstiboniumoxydhydrat. $(C^4H^5)^4SbO,HO$. Durch Zerlegung von wässrigem oder weingeistigem Jod-Quadriäthylstibonium mittelst Silberoxyd. Das Filtrat wird durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure von einer Spur in Lösung gegangenen Silberoxyds befreit und anfangs im Wasserbade, später im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. — Farb-

loses, dickes Oel, geröthetes Lackmus bläuend, von stark bitterm Geschmack. — Beim Erhitzen im Wasserbade entstehen dicke weisse Nebel. In stärkerer Hitze wird es zersetzt.

Es löst sich in jedem Verhältniss in *Wasser* und *Weingeist*, ist aber unlöslich in Vinäther. — Mit den Säuren bildet es einfach- und zweifach-saure *Salze*, die sich sämmtlich in Wasser und Weingeist lösen, meistens sehr zerfliesslich sind und stark bitter schmecken. — Es macht Ammoniak aus seinen Salzen frei und fällt die Lösungen der Bitterérde-, Alaunerde-, Chromoxyd-, Manganoxydul-, Zinkoxyd-, Eisenoxydul-, Kupferoxyd-, Quecksilberoxyd- und Silberoxydsalze wie Kalihydrat. Sein Ueberschuss löst das gefällte Alaunerde- und Zinkoxydhydrat.

Kolensaures Quadriäthylstiboniumoxyd. — Sehr zerfliessliche, zähe Masse.

Schwefelsaures Quadriäthylstiboniumoxyd. $(C^4H^5)^4SbO,SO^3$. — Man zersetzt gleiche Atome Jod-Quadriäthylstibonium und schwefelsaures Silberoxyd. Aus dem Filtrat krystallisiren im Vacuum über Schwefelsäure kleine, harte, äusserst zerfliessliche Krystalle. Halten 13,43—13,56 Proc. SO^3 (Rechn. 13,65 SO^3).

Hydrothion - Schwefelquadriäthylstibonium. Schwefelstibäthylium. Die mit Hydrothion gesättigte Lösung des Hydrats hinterlässt beim Verdunsten unter Luftabschluss ein gelbliches, unkrystallisirbares Oel, welches sich in Wasser und Weingeist leicht löst und gegen Metallsalze wie Schwefelkalium verhält.

Jod-Quadriäthylstibonium. — Triäthylstibin und Jodvinafer vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur für sich nicht, aber unter Wasser erfolgt langsam Verbindung. Bei 100° findet rasche Vereinigung unter starker Wärmeentwicklung Statt. Man bringt eine Mischung gleicher Maasse Jodvinafer und Triäthylstibin in eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte, giesst etwa die 8fache Menge Wasser darauf, schmilzt den vorher in eine Spitze ausgezogenen Retortenhals zu und setzt 2—3 Stunden in kochendes Wasser. Die wässrige Lösung wird zur Krystallisation verdunstet. — Grosse, durchsichtige, sechsseitige Säulen oder kleine, spiessige Nadeln, die sich an der Luft gelblich färben und stark bitter schmecken. Sie halten 6,70 Proc. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. (Rechn. für 3 Aq = 6,52 Proc. HO).

	Krystallisirt		Löwig, Mittel
16 C	96	24,06	24,12
23 H	23	5,77	6,07
J	127	31,83	32,03
3 O	24	6,01	—
Sb	129	32,33	—
$(C^4H^5)^4SbJ+3Aq$	399	100,00	

	Bei 100° getrocknet		Löwig, Mittel
16 C	96	25,80	25,79
20 H	20	5,47	5,61
J	127	34,33	34,28
Sb	129	34,40	—
$(C^4H^5)^4SbJ$	372	100,00	

Es lösen 100 Th. *Wasser* bei 20° 19,02 Th. wasserfreies Salz; *Weingeist* löst noch reichlicher, *Vinäther* dagegen nur wenig.

Bisweilen scheiden sich aus warmer Lösung warzige Krystallbüschel ab, welche 32,42 — 32,60 Proc. J enthalten (Rechn. für $2((C^4H^5)^4SbJ) + 3\,Aq$: 32,92 Proc. J).

Brom-Quadriäthylstibonium. $(C^4H^5)^4SbBr + xAq$. — Man verdunstet die mit Hydrobrom gesättigte Lösung des Hydrats. — Weisse, Krystallwasser haltende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln. Das bei 100° getrocknete Salz hält 24,4 Proc. Br. (Rechn. 24,61 Br).

Chlor-Quadriäthylstibonium. — Man sättigt das Hydrat mit Salzsäure, oder versetzt das Jodsalz in heisser Lösung so lange vorsichtig mit Einfach-Chlorquecksilber, bis sich keine Oeltropfen von Jodquecksilber-Jodquadriäthylstibonium mehr ausscheiden und verdunstet das Filtrat zuletzt im Vacuum. — Zerfliessliche, stark bitter schmeckende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln. Zerfallen bei 100° zu einem weissen Pulver.

	Bei 100° getrocknet		Löwig, Mittel
16 C	96	34,29	33,25
20 H	20	7,01	7,69
Cl	35,5	12,67	12,81
Sb	129	56,03	—
$(C^4H^5)^4SbCl$	280,5	100,00	

Salpetersaures Quadriäthylstiboniumoxyd. $(C^4H^5)^4SbO, NO^5$. — Durch Zersetzung des Jodsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. — Lange, farblose, zerfliessliche Nadeln. Hält bei 100° getrocknet 17,17—17,32 NO^5 (Rechn. 17,57 NO^5).

Jodquecksilber-Jodquadriäthylstibonium. — a. $(C^4H^5)^4SbJ + 3\,HgJ$. — Die beim Versetzen einer heissen wässrigen Lösung des Jodsalzes mit Quecksilberchlorid sich abscheidenden Oeltropfen krystallisiren aus kochendem Weingeist in weissen, sechsseitigen Säulen, die bei 70° schmelzen und beim Erkalten zu einer weisslichen, allmälig sich röthenden Masse erstarren. Unlöslich in Wasser und Vinäther, schwer löslich in kochendem Weingeist. Hält 28,40—29,30 Proc. Hg und 48,60—49 Proc. J (Rechn. 28,49 Hg und 48,24 J).

b. $2((C^4H^5)^4SbJ) + 3\,HgJ$. — Das beim Eintragen von frisch gefälltem Einfach-Jodquecksilber in eine warme Lösung des Jodsalzes sich ausscheidende gelbliche Oel krystallisirt aus kochendem Weingeist in weissen Säulen, die nach dem Schmelzen zu einer grünlichgelben, sich nicht röthenden, wachsartigen Masse erstarren. Sie sind unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kochendem Weingeist. Halten 20,86—21,80 Proc. Hg und 44,32—44,52 Proc. J (Rechn. 21,06 Hg und 44,56 J).

Chlorquecksilber-Chlorquadriäthylstibonium. — a. $(C^4H^5)^4SbCl + 3\,HgCl$. — Vermischt man erwärmte Lösungen von 1 At des Jodsalzes mit 3 At. Einfach-Chlorquecksilber, so scheidet sich das Jodquecksilber-Doppelsalz „a" ab, während das Filtrat beim Verdunsten weisse Krystallblättchen dieses Chlorquecksilber-Doppelsalzes liefert.

Sie sind löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Vinäther. Halten 20,0—21,0 Proc. Cl und 43,8—44,8 Proc. Hg (Rechn. 20, 67 Cl und 43,67 Hg).

b. $2((C^4H^5)^4SbCl) + 3HgCl$. — Scheidet sich auf Zusatz von Einfach-Chlorquecksilber zu einer concentrirten wässrigen Lösung des Chlorsalzes als weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver ab. Hält 18,4—18,5 Proc. Cl und 31,8—32,2 Proc. Hg (Rechn. 18,25 Cl und 31,92 Hg).

Chlorplatin-Chlorquadriäthylstibonium. $2((C^4H^5)^4SbCl) + 3PtCl^2$. — Die weingeistige Lösung des Chlorsalzes liefert nach Zusatz von Zweifach-Chlorplatin beim langsamen Verdunsten gelbe, luftbeständige, in Wasser und Weingeist gut lösliche Krystalle. Lieferten 67,2—69,2 Proc. Chlorplatinkalium (Rechn. 68,53). Sie sind nach Buckton $(C^4H^5)^4SbCl + PtCl^2$.

Ameisensaures Quadriäthylstiboniumoxyd. — Man mischt gleiche Atome des Jodsalzes und ameisensauren Bleioxyds in heisser wässriger Lösung und filtrirt noch heiss vom ausgeschiedenen Jodblei ab. Beim Erkalten krystallisiren farblose, sechsseitige Nadeln ohne Krystallwasser, die an der Luft allmälig gelblich werden und sich schwer in Wasser, leichter in Weingeist lösen.

Essigsaures Quadriäthylstiboniumoxyd. — Darstellung und Eigenschaften ähnlich, nur etwas löslicher in Wasser.

Oxalsaures Quadriäthylstiboniumoxyd. $2((C^4H^5)^4SbO), C^4O^6$. — Durch Sättigen des Hydrats mit Oxalsäure. Krystallinische Masse. Hält 12,36 Proc. C^4O^6 (Rechn. 12,46 C^4O^6). Löwig.

Wismuthkern C^4BiH^5.

* Wismuthäthyl-Oxyd. $C^4BiH^5, O^2 = (C^4H^5)BiO^2$. (V. 82.)

Dünhaupt (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371.

Bisäthyloxyd, Dünhaupt.

Man fällt wässrig-weingeistiges Jod-Wismuthäthyl mit Kali unter Vermeidung jeglichen Ueberschusses von letzterem, wäscht den entstehenden Niederschlag mit absolutem Weingeist und trocknet im Vacuum. — Amorphes gelbes Pulver, welches sich an der Luft sogleich unter Bildung eines starken gelben Rauches entzündet.

Schwefelsaures Wismuthäthyloxyd. — Kann nur in Lösung erhalten werden durch Zersetzen von 1 At. wässrig-weingeistigem Jod-Wismuthäthyl mit 2 At. gepulvertem schwefelsaurem Silberoxyd. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure hinterbleibt basisch-schwefelsaures Wismuthoxyd.

Salpetersaures Wismuthäthyloxyd. $(C^4H^5)BiO^2, 2NO^5$. — Die durch Zusammenbringen von 2 At. salpetersaurem Silberoxyd mit 1 At. weingeistigem Jod-Wismuthäthyl erhaltene filtrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbade nur basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, aber beim Verdunsten im Vacuum wird eine

strahlig-krystallinische Masse erhalten. Riecht nach ranziger Butter, schmeckt unangenehm metallisch. Zersetzt sich schon bei 40° unter Verpuffung und scheidet in wässriger Lösung bald ein weisses Pulver ab. Hält 29,46 Proc. NO^5 (Rechn. 29,93 NO^5). DÜNHAUPT.

* Jod-Wismuthäthyl. $C^4BiH^5, J^2 = (C^4H^5)BiJ^2$. (V. 72.)

DÜNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371; *Chem. Centr.* 1854, 465.

Jod-Bisäthyl, DÜNHAUPT.

Versetzt man die vom Chlor-Bimercuräthyl getrennte weingeistige Lösung von Chlor-Wismuthäthyl (vergl. dieses) mit Jodkalium und darauf mit Wasser bis zur eintretenden starken Trübung, erwärmt dann bis zum Wiederklarwerden auf dem Wasserbade und lässt langsam erkalten, so krystallisiren goldgelbe sechsseitige Blättchen, die man im Vacuum trocknet.

			DÜNHAUPT, Mittel
4 C	24	4,88	5,21
5 H	5	1,03	1,35
2 J	254	51,73	50,75
Bi	208	42,36	42,30
$(C^4H^5)BiJ^2$	491	100,00	

Verwandelt sich bei längerer Berührung mit der überschüssiges *Jodkalium* enthaltenden Mutterlauge in schwarze, krystallinische Körnchen von Dreifach-Jodwismuth. — *Kali* fällt aus der wässrig-weingeistigen Lösung im Ueberschuss leichtlösliches Wismuthäthyloxyd. — *Hydrothion* fällt aus der weingeistigen Lösung Schwefelwismuth.

Löst sich kaum in *Wasser*, schwer in *Vinäther*, leicht in wasserfreiem nnd wässrigem *Weingeist*. DÜNHAUPT.

* Chlor-Wismuthäthyl. $C^4BiH^5, Cl^2 = (C^4H^5)BiCl^2$. (V. 82.)

DÜNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371.

Chlor-Bisäthyl, DÜNHAUPT.

Giesst man eine verdünnte, warme, weingeistige Lösung von Einfach-Chlorquecksilber unter Umrühren im dünnen Strahle zu verdünntem weingeistigem Wismuthtriäthyl und erwärmt darauf bis zum Klarwerden, so krystallisiren beim Erkalten silberglänzende Blättchen von Chlor-Bimercuräthyl, und die davon getrennte Flüssigkeit lieferten beim Eindunsten auf dem Wasserbade kleine weisse Krystalle von Chlor-Wismuthäthyl. DÜNHAUPT.

* Wismuthtriäthyl. $C^4(C^4H^5)^2BiH^3, H^2 = (C^4H^5)^3Bi$. (V. 82,)

BREED (1852). *Ann. Pharm.* 82, 106; *N. Sill. Am. J.* 13, 404; *J. pr. Chem.* 56, 341; *N. Ann. Chim. Phys.* 35, 471; *Chem. Centr.* 1852, 445.

DÜNHAUPT. *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371; *Chem. Centr.* 1854, 465; *Chem. Gaz.* 1854, 261, 292.

Wismuthäthyl, BREED. *Bistriäthyl,* DÜNHAUPT. *Triäthylbismuthin.*

Bildung und Darstellung. Durch Behandlung von Wismuthkalium mit Jodvinafer. BREED. — Man übergiesst das feingepulverte Wismuthkalium (wird erhalten, indem man 20 Unzen gepulvertes Wismuth mit 16 Unzen Weinsteinpulver in einem Hessischen Tiegel langsam verkohlt, die verkohlte Masse rasch bis zu beginnender Weissglühitze erhitzt und dann langsam bei geschlossenem Ofen erkalten lässt) in einem mit Destillationsrohr versehenen Kölbchen mit Jodvinafer. Nachdem der Ueberschuss des letzteren in Folge der eintretenden Selbsterhitzung abdestillirt und mit etwa 10—12 Kölbchen in gleicher Weise verfahren ist, weicht man den Inhalt derselben mit luftfreiem Wasser auf dem Wasserbade auf, entleert ihn darauf in einen grossen mit Kohlensäure gefüllten Kolben und schüttelt mit einer reichlichen Menge Vinäther. Versetzt man die abgehobene ätherische Lösung mit luftfreiem Wasser und destillirt alsdann den Aether ab, so scheidet sich das Wismuthäthyl unter der Wasserschicht aus. Um es zu reinigen, wird es zunächst mit Wasserdämpfen überdestillirt, dann mit wenig ganz verdünnter Salpetersäure geschüttelt und endlich über Chlorcalcium getrocknet. BREED.

Eigenschaften. Wasserhelle oder schwach gelbliche, bewegliche Flüssigkeit von 1,82 spec. Gew. Riecht höchst unangenehm und bewirkt beim Einathmen Brennen auf der Zungenspitze. BREED.

			BREED, Mittel
12 C	72	24,44	24,49
15 H	15	5,08	5,26
Bi	208	70,48	69,99
$(C^4H^5)^3Bi$	295	100,00	

Zersetzungen. 1. Beginnt bei 50—60° unter Zersetzung zu sieden, wobei metallisches Wismuth ausgeschieden und ein mit heller Flamme brennendes Gas entwickelt wird. Sobald die Temperatur auf 150—160° gestiegen ist, erfolgt heftige Explosion. BREED. DÜNHAUPT. — 2. Stösst an der *Luft* dicke gelbe Dämpf aus und entzündet sich unter schwacher Explosion. BREED. Die weingeistige oder vinätherische Lösung scheidet bei Luftzutritt allmälig weisses, pulvriges Wismuthoxydhydrat ab. DÜNHAUPT. — 3. Kocht man die weingeistige Lösung mit *Schwefel*, so scheidet sich unter Verflüchtigung von Schwefelvinafer Schwefelwismuth ab. DÜNHAUPT. — 4. Die mit *Hydrothion* gesättigte weingeistige Lösung setzt bei längerem Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Flaschen schöne Krystalle von Dreifach-Schwefelwismuth ab. DÜNHAUPT. — 5. Versetzt man die mässig concentrirte weingeistige Lösung mit *Jod*, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und giesst das Filtrat sogleich in eine grosse Menge 40° warmen Wassers, so scheidet sich eine kleine Menge einer rubinrothen Flüssigkeit ab, während die darüberstehende wässrige Lösung beim Erkalten rothe Nadeln in grosser Menge absetzt. Diese lösen sich nur wenig in Wasser, gut in Weingeist und Vinäther und halten 4,58—4,91 Proc. C, 1,43—1,57 Proc. H, 46,96—47,17 Proc. J und 46—46,49 Proc. Bi (Rechn. für $(C^4H^5)^3Bi^2J^2 + BiJ^3$: 5,35 C, 1,11 H, 47,17 J und 46,37 Bi). Die rubinrothe Flüssigkeit setzt bald ein rothgelbes Pulver und später schwarzes pulvriges Wismuth ab. Sie hält 50,01 Proc J und 26,53 Bi (Rechn. für $(C^4H^5)^4BiJ + 2\,C^4H^5J$: 50,0 J und 27,03 Bi). DÜNHAUPT. — 6. Trägt man weingeistiges *Brom* in die weingeistige Lösung des Wismuthtriäthyls ein bis zur beginnenden Färbung,

resp. chloressigsaures Zinkoxyd gebildet. Andere Ester verhalten sich entsprechend. BORODINE (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1861, 8). — 14. *Acetamid* und Zinkäthyl setzen sich um in Aethylwasserstoff und weisses, amorphes Zinkacetamid, $C^4(NH^2)ZnH^2,O^2$. *Oxamid* und Zinkäthyl geben Aethylwasserstoff und Zinkoxamid. *Biäthylamin* bildet mit vinätherischem Zinkäthyl Aethylwasserstoff und Zinkbiäthylamin. FRANKLAND. — 15. Beim Eintragen von *Jod-Stannäthyl* in vinätherisches Zinkäthyl entsteht Stannbiäthyl neben Jodzink. FRANKLAND. BUCKTON (*Ann. Pharm.* 109, 218). — 16. *Jod-Quecksilbermethyl* und Zinkäthyl geben Quecksilberbiäthyl, Zinkmethyl und Jodzink. $(C^2H^3)HgJ + 2\,C^4H^5Zn = (C^4H^5)^2Hg + (C^2H^3)Zn + ZnJ$. FRANKLAND.

Zinnkern C^4SnH^5.

* Stannäthyl. $C^4SnH^5 = (C^4H^5)Sn$. (V. 82.)

LÖWIG (1852). *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Oct. 1852; *Ann. Pharm.* 84, 308; *J. pr. Chem.* 57, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 343; *N. J. Pharm.* 23, 234; *Chem. Centr.* 1852, 849, 865, 869; *Chem. Gaz.* 1853, 101, 126, 149, 170.

FRANKLAND (1852). *N. Phil. Mag. J.* 5, 159 u. 239; *Ann. Pharm.* 85, 329; *J. pr. Chem.* 58, 421; *Chem. Centr.* 1853, 225; *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 57; *Chem. Gaz.* 1853, 38; *Instit.* 1853, 142.

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 227 u. 354; *Chim. pure* 2, 167; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1860, 287.

Zinnäthyl. Stannäthylür.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von Jodvinafer mit Zinnatrium. LÖWIG. Man befeuchtet eine mit dem vierten Theile Quarzsand zerriebene Legirung von 1 Th. Natrium und 6 Th. Zinn in einem Glaskölbchen mit Jodvinafer und setzt rasch ein Destillationsrohr auf. Die stattfindende Erhitzung bewirkt, dass der Ueberschuss des Jodvinafers in kurzer Zeit abdestillirt. Nach dem Erkalten übergiesst man auf's Neue mit Jodvinafer und fährt damit fort, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser keinen Wasserstoff mehr entwickelt. Nachdem mit einer grösseren Anzahl von Kölbchen in gleicher Weise verfahren ist, wird der Inhalt sämmtlicher Kölbchen in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche mit Vinäther ausgezogen. Die vinätherische Lösung, welche nach kurzem Stehen einen braunen, zu entfernenden Körper abscheidet, enthält neben einer Anzahl freier Zinnradikale auch die Jodverbindungen derselben, und zwar um so weniger von letzteren, je grösser der Natriumgehalt des Zinnnatriums war und in je beträchtlicherem Ueberschuss dasselbe angewandt wurde. Man versetzt mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ absoluten Weingeists, entfernt den Aether durch Destillation und giesst von der nun ausgeschiedenen terpentinartigen, dunkel gefärbten Masse A, welche ein Gemenge der freien Radikale ist, die weingeistige Lösung B, in der sich die Jodverbindungen befinden, ab. Die Masse A wird in Aether gelöst und der Lösung nach und nach etwas Weingeist hinzugefügt, wodurch eine fast schwarze, schmierige Substanz gefällt wird, die 19,45—20,89 Proc. C und 4,17—4,61 H hält. (Rechn. für $(C^4H^5)^2Sn^3$: 20,43 C und 4,25 H). Die so entfärbte ätherische Flüssigkeit hinterlässt, wenn sie bei abgehaltener Luft verdunstet wird, reines Stannäthyl. LÖWIG. — Bei Behandlung von Jodvinafer mit einer Legirung von 20 Th. Natrium und 80 Th. Zinn entsteht Stannäthyl neben Stannsesquiäthyl und Jod-Stannsesquiäthyl. CAHOURS. — 2. Durch Einwirkung von metallischem Zink auf die Lösungen der Stannäthyloxydsalze. FRANKLAND. Stellt

man in die Lösung eines Stannäthyloxydsalzes einen Streifen Zink, so bedeckt sich derselbe rasch mit dicken Oeltropfen von Stannäthyl, deren Ausscheidung durch Erwärmen befördert wird. FRANKLAND.

Eigenschaften. Farbloses, dickes Oel, LÖWIG; gelbes oder bräunliches, im reinen Zustande wahrscheinlich farbloses Oel, FRANKLAND. Spec. Gew. 1,654, LÖWIG, 1,558 bei 15°, FRANKLAND.

			LÖWIG Mittel	FRANKLAND	CAHOURS Mittel
4 C	24	27,27	27,38	26,95	27,27
5 H	5	5,68	5,90	5,51	5,77
Sn	59	67,05	66,89	—	—
$(C^4H^5)Sn$	88	100,00			

Beginnt bei 150° zu kochen, zersetzt sich aber unter Abscheidung von metallischem Zinn und Verflüchtigung einer farblosen Flüssigkeit. FRANKLAND. — Wird beim Erhitzen vollständig zersetzt in sich ausscheidendes Zinn und sich verflüchtigendes Stannbiäthyl. CAHOURS. — Verwandelt sich an der *Luft* unter Sauerstoffaufnahme rasch in Stannäthyloxyd. Verbindet sich auch direct mit *Jod*, *Brom* und *Chlor* zu Salzen, welche auch bei Einwirkung von Hydriod- resp. Hydrobrom- und Hydrochlorsäure auf Stannäthyl entstehen. FRANKLAND. — Löst sich leicht in *Vinäther*, aber nicht in Wasser und Weingeist. LÖWIG.

* Stannäthyl-Oxyd. $C^4SnH^5,O = (C^4H^5)SnO$. (V. 82.)

LÖWIG (1852). *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Oct. 1852; *Ann. Pharm.* 84, 308; *J. pr. Chem.* 57, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 343.

CAHOURS und RICHE (1852). *Compt. rend.* 35, 91; *Ann. Pharm.* 84, 333; *J. pr. Chem.* 57, 149; *Chem. Centr.* 1852, 606. — *Compt. rend.* 36, 1001; *Ann. Pharm.* 88, 316; *J. pr. Chem.* 60, 355; *Chem. Centr.* 1853, 485.

FRANKLAND (1852). *N. Phil. Mag. J.* 5, 159 u. 239; *Ann. Pharm.* 85, 329; *J. pr. Chem.* 58, 421; *Chem. Centr.* 1853, 225; *Instit.* 1853, 142.

CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 144, 227 u. 354; *Chim. pure* 2, 167.

Zinnäthyloxyd.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Oxydation des Stannäthyls. Eine vinätherische Lösung von Stannäthyl scheidet beim Stehen an der Luft Stannäthyloxyd ab. LÖWIG. — 2. Durch Zersetzung von Jod-Stannäthyl mit kochendem Wasser, wässrigem Kali oder Ammoniak. FRANKLAND. CAHOURS und RICHE. Das durch Kali aus der Lösung des Jod-Stannäthyls gefällte Oxyd löst sich im Ueberschuss des Kalis, Ammoniak fällt permanent. Man wäscht den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit Wasser und trocknet. FRANKLAND. — Giesst man in weingeistiges Jod-Stannäthyl eine mit ihrem gleichen Maass Weingeist versetzte wässrige Ammoniaklösung, so scheidet sich gallertartiges Stannäthyl-Oxyd ab, welches sich weder in Ammoniak, noch in wässrigem Kali löst. Man wäscht erst mit kochendem Wasser, dann mit heissem Weingeist und trocknet anfangs im Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure. CAHOURS.

Eigenschaften. Weisses, amorphes Pulver, dem Zinnoxyd ähnlich, aber von geringerem specifischem Gew. LÖWIG. FRANKLAND. CAHOURS

3. Man übergiesst eine gepulverte und zweckmässig mit etwas trocknem Sand vermischte Legirung von 4 Th. Zink und 1 Th. Natrium (man bereitet dieselbe, indem man das Zink in einem eisernen Tiegel bis zum lebhaften Destilliren erhitzt, das Natrium einträgt, gut umrührt, die geschmolzene Masse nach einigem Abkühlen in einen hessischen Tiegel, der in einen anderen grösseren und mit Sand gefüllten eingesetzt ist, abgiesst, nach dem Erkalten von einer Schicht aufsitzenden unverbundenen Natriums befreit und zur Entfernung der letzten Spuren freien Natriums in Wasser wirft) mit dem gleichen Gewicht trocknen reinen Jodvinafers, oder, da man den Zweck ebenso gut erreicht, eine Mischung von 1 Th. dieser Legirung und 10 Th. Zinkspänen mit etwa 12 Th. Jodvinafer in einem Kolben, der einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate, andererseits mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung steht. Letzterer ist an seinem anderen Ende durch eine in Quecksilber tauchende Röhre gesperrt. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, wird das dies Gas zuleitende Rohr geschlossen und der Kolben gelinde im Wasserbade erwärmt. Die Einwirkung ist in einigen Stunden beendet. Das gebildete Zinkäthyl wird mittelst des Kühlers in eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte abdestillirt. Die Ausbeute entspricht fast der sich berechnenden Menge, obgleich während der Einwirkung eine beständige Gasentwicklung, beruhend auf einer theilweisen Zersetzung von Zinkäthyl mit überschüssigem Jodvinafer in Jodzink und ein Gemenge von Aethylgas, ölbildendem Gas und Aethylwasserstoff, zu beobachten ist. RIETH und BEILSTEIN.

4. Man giesst zu fein gekörntem, in einer tubulirten Retorte befindlichem Zink etwas mehr als sein halbes Volum Mercuräthyl, zieht den Hals der Retorte in eine Spitze aus, erhitzt einige Zeit im Dampfbade, schmilzt dann die Spitze zu und setzt nun das Erhitzen fort, bis der flüssige Inhalt des Kolbens kein Quecksilber mehr enthält. Um dies zu erkennen, öffnet man die Spitze, bringt einige Tropfen der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und haucht darauf. Bei Anwesenheit von Mercuräthyl tritt nach wenigen Augenblicken dessen eigenthümlicher Geruch sehr bemerkbar hervor. Das gebildete Zinkäthyl wird unter Anwendung der bekannten Vorsichtsmassregeln abdestillirt. FRANKLAND.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,182 spec. Gew. bei 18°. Wird bei —22° noch nicht fest, siedet bei 118° und destillirt unverändert. Dampfdichte 4,259. Riecht eigenthümlich, aber nicht unangenehm.

			FRANKLAND			Maass	Dichte
4 C	24	39,01	39,02	47,32	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	8,13	8,15		H-Gas	5	0,3465
Zn	32,52	52,86		52,67	Zn-Dampf	1	2,2471
$(C^4H^5)Zn$	61,52	100,00			Zinkäthyl-Dampf	1	4,2576

Zersetzungen. 1. Entzündet sich in Berührung mit atmosphärischer *Luft* sogleich und verbrennt mit glänzend blauer, grüngesäumter Flamme unter Verbreitung dichter Dämpfe von Zinkoxyd. Lässt man zu einem Gemisch von 1 Maass Zinkäthyl und 3 Maass wasserfreiem Vinäther in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefässe langsam Sauerstoff treten unter öfterem Schütteln der Flüssigkeit, so scheidet sich, indem zugleich Aethylwasserstoff entwickelt wird, ein weisser Niederschlag ab und es hinterbleibt, nachdem man den Aether nach beendigter Oxydation durch Einleiten eines Luftstromes verflüchtigt hat, eine poröse, leicht zerreibliche, amorphe Masse von schwachem, aber angenehm ätherischem Geruch. Sie ist ein Gemenge von *Aethyloxyd-Zinkoxyd*, essigsaurem Zinkoxyd und Zinkoxyd. Ersteres, etwa 68 Proc. des Products betragend, wird sowohl durch Erhitzen, als auch in Berührung mit Wasser zersetzt ($C^4H^5O,ZnO + 2\,HO = C^4H^6O^2 + ZnO,HO$) und ist in Weingeist und Vinäther kaum löslich, kann daher nicht isolirt werden. FRANKLAND. — 2. *Wasser* zersetzt augenblicklich in Zinkoxyd und

Aethylwasserstoff. Frankland. — 3. Erwärmt man *Schwefel* mit vinätherischem Zinkäthyl, so entsteht Schwefelvinafer-Schwefelzink. Frankland. — 4. *Jod* und *Brom* wirken heftig ein. Bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur werden Jod- resp. Bromvinafer und Jod- resp. Bromzink gebildet. In *Chlorgas* entzündet sich das Zinkäthyl, wobei Chlorzink und Salzsäure entstehen und der Kohlenstoff als Russ abgeschieden wird. Frankland. — 5. Leitet man trocknes *Ammoniak* in vinätherisches Zinkäthyl, so wird unter Entwicklung von Aethylwasserstoff weisses amorphes Zinkamid abgeschieden. $NH^3 + C^4H^5Zn = NH^2Zn + C^4H^6$. Frankland. — 6. *Phosphoroxychlorid* und vinätherisches Zinkäthyl geben Chlorzink-Chlorquadriäthylphosphonium, Chlorzink und Zinkoxyd. $4\,C^4H^5Zn + PO^2Cl^3 = (C^4H^5)^4PCl,ZnCl + 2\,ZnO + ZnCl$. Pebal. — 7. Bei Behandlung mit *Dreifach-Chlorphosphor*, *Dreifach-Chlorarsen* und *Dreifach-Chlorantimon* entstehen Triäthylphosphin, resp. Triäthylarsin und Triäthylstibin neben Chlorzink. Cahours und Hofmann (*Compt. rend.* 41, 831). Hofmann (*Ann. Pharm.* 103, 357). — 8. *Einfach-Jodeisen*, *Halb-Jodkupfer*, *Einfach-Chlorkupfer* und *Chlorsilber* erzeugen mit vinätherischem Zinkäthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur Eisenwasserstoff, resp. metallisches Kupfer oder Silber, ferner Jod- resp. Chlormetall und ein Gemenge von Aethylgas, ölbildendem Gas und Aethylwasserstoff. Carius und Wanklyn (*Ann. Pharm.* 120, 69). — 9. Bei Einwirkung von *Einfach-Chlorquecksilber* auf Zinkäthyl werden Quecksilberäthyl und Chlorzink gebildet; wird ersteres im Ueberschuss angewandt, so entsteht Chlorquecksilber-Quecksilberäthyl. *Halb-Chlorquecksilber* und Zinkäthyl geben Quecksilberäthyl neben Chlorzink und metallischem Quecksilber. Buckton (*N. Phil. Mag. J.* 17, 212). — 10. Beim Erwärmen mit *Chloroform* entstehen Amylen, Aethylwasserstoff und Chlorzink. $C^2HCl^3 + 3\,C^4H^5Zn = C^{10}H^{10} + C^4H^6 + 3\,ZnCl$. *Bromoform* wirkt weit energischer. Das entwickelte Gas ist ein Gemenge von Chlorvinaferdampf und Propylengas. $C^2HBr^3 + 2\,C^4H^5Zn = C^6H^6 + C^4H^5Br + 2\,ZnBr$. *Zweifach-Chorkohlenstoff* und Zinkäthyl zersetzen sich leicht in Propylen- und Vinegas, Chlorvinafer und Chlorzink. $C^2Cl^4 + 3\,C^4H^5Zn = C^6H^6 + C^4H^4 + C^4H^5Cl + ZnCl$. *Anderthalb-Chlorkohlenstoff* gibt damit Einfach-Chlorkohlenstoff, Chlorvinafer und Chlorzink. $C^4Cl^6 + C^4H^5Zn = C^4Cl^4 + C^4H^5Cl + ZnCl$. Rieth und Beilstein. *Chlorjodoform* und Zinkäthyl zersetzen sich leicht und vollständig zu Chlor- und Jodzink und in ein Gasgemenge, das hauptsächlich aus Vinegas besteht. Borodine (*Ann. Pharm.* 126, 239). — 11. *Chloracetyl*, *Chlorbenzoyl* und ähnliche Verbindungen zersetzen sich mit Zinkäthyl in Chlorzink und einen Keton, z. B. $C^4H^5Zn + C^4ClH^3O^2 = C^8H^8O^2 + ZnCl$. Freund (*Ann. Pharm.* 118, 1). Kane (*Ann. Pharm.* 119, 165). — 12. Bei Einwirkung von *Drittel-Borsäurevinester* auf überschüssiges Zinkäthyl entstehen Boräthyl und Aethyloxyd-Zinkoxyd. $(C^4H^5O)^3BO^3 + 3\,C^4H^5Zn = (C^4H^5)^3B + 3(C^4H^5O,ZnO)$. Frankland und Duppa (*Ann. Pharm.* 115, 319). — 13. Beim Erhitzen mit *Essigvinester* resp. *Chloressigvinester* werden Aethylgas und essigsaures

so scheidet sich bei einigem Stehen, rascher auf Zusatz von Wasser, weisses pulvriges Wismuthoxybromid ($BiBr^3 + 2BiO^3$) aus. DÜNHAUPT. — Beim Zusammentreffen mit trocknem Brom erfolgt Entzündung. BREED. — 7. In *Chlorgas* verbrennt Wismuthtriäthyl unter Abscheidung von Kohle. BREED. — 8. Rauchende *Salpetersäure* zersetzt unter Feuererscheinung und Explosion. Verdünnte Salpetersäure löst leicht, aber beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt salpetersaures Wismuthoxyd. BREED. — Verdünnte Salpetersäure löst unter schwacher Entwicklung von Stickoxyd, und in der Lösung entstehen nach einiger Zeit kleine Nadeln, die sich schon während des Trocknens zersetzen. DÜNHAUPT. — 9. Versetzt man weingeistiges *Einfach-Chlorquecksilber* mit einer weingeistigen Lösung von Wismuthtriäthyl, so wird viel Halb-Chlorquecksilber gefällt. Giesst man dagegen in die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung des Wismuthtriäthyls im dünnen Strahle und unter stetem Rühren eine verdünnte, warme, weingeistige Lösung von Einfach-Chlorquecksilber, und löst den entstehenden leichten, voluminösen Niederschlag durch Erwärmen der Flüssigkeit, so scheiden sich beim Erkalten silberglänzende Blättchen von Chlor-Bimercuräthyl ab, während Chlor-Wismuthäthyl gelöst bleibt. $(C^4H^5)^3Bi + 4HgCl = 2(C^4H^5)Hg^2Cl + (C^4H^5)BiCl^2$. DÜNHAUPT. — 10. Fügt man zu weingeistigem *salpetersaurem Silberoxyd* so lange eine weingeistige Lösung von Wismuthtriäthyl, bis kein metallisches Silber mehr abgeschieden wird, filtrirt und verdunstet in gelinder Wärme, so trübt sich das anfangs klare Filrat und es hinterbleibt basisch-salpetersaures Wismuthoxyd. DÜNHAUPT.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, schwierig in *Vinäther*, aber leicht in absolutem *Weingeist.* BREED.

* Schwefel-Wismuthtriäthyl. $C^4(C^4H^5)^2BiH^3,H^2S^2 = (C^4H^5)^3BiS^2$. (V. 82.)

DÜNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371; *Chem. Centr.* 1854, 465.

Schwefelwismuth-Schwefel-Wismuthtriäthyl. Behandelt man längere Zeit bei Luftzutritt mit Wismuthtriäthyl in Berührung gewesenes Wasser oder eine salpetersaure Lösung von Wismuthtriäthyl mit Hydrothion, so scheidet sich ein gelber, beim Trocknen braun werdender Niederschlag aus, welcher durchdringend riecht, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Schwefelammonium ist

			DÜNHAUPT, Mittel
12 C	96	8,58	7,96
15 H	15	1,78	1,87
8 S	128	15,27	15,10
3 Bi	624	74,37	74,36
$(C^4H^5)^3BiS^2 + 2BiS^3$	863	100,00	

Zinkkern C^4ZnH^5.

* Zinkäthyl. C^4H^5Zn. (V. 82.)

FRANKLAND (1852). *N. Phil. Mag. J.* 5, 159, 239; *Ann. Pharm.* 85, 329. — *Ann. Pharm.* 95, 28; *Lond. R. Soc. Proc.* 7, 303; *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 114; *N. Phil. Mag. J.* 9, 539; *Chem. Centr.* 1855, 545. — *Ann.*

Pharm. 99, 342; *N. Phil. Mag. J.* 13, 379; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 103; *J. pr. Chem.* 70, 70; *Chem. Centr.* 1856, 881. — *N. Phil. Mag. J.* 13, 379; *Chem. Gaz.* 1857, 335; *J. pr. Chem.* 73, 35. — *Ann. Pharm.* 111, 44; *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 672; *N. Phil. Mag. J.* 18, 222; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 350; *Chem. Centr.* 1859, 693. — *Ann. Pharm.* 130, 104; *N. Chem. Soc. J.* 1, 415; *Chem. Centr.* 1864, 198.

PEBAL. *Ann. Pharm.* 118, 22; *N. Ann. Chim. Phys.* 72, 487. — *Ann. Pharm.* 120, 194; *Chim. pure* 4, 195. — *Ann. Pharm.* 121, 105.

RIETH und BEILSTEIN. *Ann. Pharm.* 123, 245. — *Ann. Pharm.* 124, 242. — *Ann. Pharm.* 126, 241. — *Ann. Pharm.* 126, 248. — *Compt. rend.* 58, 171; *Chem. Centr.* 1864, 327.

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Zn^2$ der Typentheorie.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodvinafer mit Zink, FRANKLAND, oder mit einer Legirung von Zink und Natrium, RIETH u. BEILSTEIN. — 2. Bei Einwirkung von Zink auf Mercuräthyl. $(C^4H^5)Hg + 2\,Zn = (C^4H^5)Zn + HgZn$. FRANKLAND.

Darstellung. 1. In einem kupfernen, vollständig trocknen Digestor, welcher aus einer aus massivem Kupfer verfertigten Röhre von ½ Zoll Wandstärke, 1¼ Zoll innerem Durchmesser und etwa 16 Zoll Länge besteht, die unten durch ein eingeschraubtes Stück Metall verschlossen, oben mit einem Messingdeckel versehen ist, in welchem sich eine durch eine Schraube verschliessbare Oeffnung befindet und dem durch Schrauben und eine zwischengelegte Bleiplatte ein fester Schluss gegeben werden kann, bringt man etwa 4 Unzen bei 150° getrocknetes und noch heisses Zink, schraubt sofort den Deckel auf und giesst nach dem Erkalten durch die im Deckel befindliche Oeffnung eine Mischung von je 2 Unzen Jodvinafer und Vinäther ein. Letzterer muss vorher gut ausgewaschen, wiederholt über kohlensaures Kali destillirt und zuletzt mit wasserfreier Phosphorsäure geschüttelt ein. Der gut verschlossene Apparat wird nun in einem cylinderförmigen Oelbade 12—18 Stunden auf etwa 130° erhitzt. Nach dem Erkalten lässt man durch Lüften der die Deckelöffnung schliessenden Schraube etwas gebildetes Aethylwasserstoffgas entweichen und destillirt darauf den flüchtigen Theil der entstandenen Producte in eine sorgfältig von Luft befreite und mit Kohlensäure gefüllte Retorte ab. Die letzten Antheile gehen erst bei 190° über. Das Destillat wird aus der Retorte in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt und das bei 118° Uebergehende, welches reines Zinkäthyl ist, gesondert aufgefangen. FRANKLAND.

2. Bei Anwendung von Zink, welches schon einmal der Einwirkung von Jodvinafer ausgesetzt gewesen ist oder vorher durch Schwefelsäure stark angeätzt wurde, findet die Bildung des Zinkäthyls schon bei gewöhnlicher Temperatur Statt. Man übergiesst dasselbe nach vorhergehendem scharfem Trocknen in einer mit Kohlensäure gefüllten und im Wasserbade stehenden Retorte mit einem Gemisch gleicher Maasse Jodvinafer und Vinäther, welches durch Schütteln mit wasserfreier Phosphorsäure zuvor sorgfältig entwässert wurde. Die Retorte steht durch ihren Tubus mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate, durch den Hals mit einer kleinen, in ein Wasserbad tauchenden Vorlage in Verbindung, welche mit einem durch Quecksilber abgesperrten Manometerrohr und einem gleichfalls unter Quecksilber mündendem Ableitungsrohr versehen ist. Nach etwa 6stündlicher Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wird das Wasserbad der Retorte gelinde, das der Vorlage bis nahe zum Kochen erhitzt, das von letzterer ausgehende Ableitungsrohr durch einen Caoutchoucverschluss geschlossen und Sorge getragen, dass in der Retorte ein Druck von etwa ¼ Atmosphäre stationär wird. Das Erwärmen wird ungefähr 6 Stunden fortgesetzt, darauf das Wasserbad mit einem Oelbade vertauscht und das gebildete Gemisch von Vinäther und Zinkäthyl abdestillirt. Letzteres wird durch fractionirte Destillation im Kohlensäurestrom rein erhalten. PEBAL.

und RICHE. Geruch- und geschmacklos, LÖWIG; von eigenthümlich ätherischem Geruch und bitterm Geschmack. FRANKLAND.

			FRANKLAND	LÖWIG	CAHOURS
4 C	24	25,00	25,09	24,80	25,09
5 H	5	5,21	5,18	5,39	5,47
O	8	8,34	—	—	—
Sn	59	61,45	61,99	—	—
$(C^4H^5)SnO$	96	100,00			

Zersetzungen. 1. Entzündet sich beim *Erhitzen* an der *Luft* und verbrennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines dicken Rauchs von Zinnoxyd. LÖWIG. — 2. Destillirt man mit überschüssigem concentrirtem wässrigem *Kali*, so geht Stannsesquiäthyl-Oxyd über unter Bildung von zinnsaurem Kali. $3(C^4H^5)SnO + KO = (C^4H^5)^3Sn^2O + KO,SnO^2$. CAHOURS. — 3. Bei Behandlung mit *Fünffach-Chlorphosphor* entsteht Chlor-Stannäthyl neben Phosphoroxychlorid. $2(C^4H^5)SnO + PCl^5 = 2(C^4H^5)SnCl + PO^2Cl^3$. CAHOURS.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Vinäther, aber mit Leichtigkeit in *verdünnten Säuren* und *Alkalien.* FRANKLAND. LÖWIG. Verdünnte Alkalien lösen nicht. CAHOURS. — Die *Salze* krystallisiren nur schwierig und verhalten sich den Zinnoxydsalzen äusserst ähnlich. FRANKLAND. Sie krystallisiren mit Leichtigkeit und werden beim Erhitzen mehr oder weniger vollständig zersetzt unter Bildung von Stannsesquiäthyl. CAHOURS. Sie lösen sich meistens in Wasser und Weingeist, aber nicht in Vinäther. CAHOURS.

Schwefelsaures Stannäthyloxyd. — Man zersetzt Jod-Stannäthyl mit schwefelsaurem Silberoxyd, LÖWIG, CAHOURS und RICHE, oder löst Stannäthyloxyd in verdünnter Schwefelsäure, CAHOURS. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisiren Blättchen. CAHOURS.

			LÖWIG, Mittel	CAHOURS, Mittel
4 C	24	17,64	17,20	17,44
5 H	5	3,67	3,90	3,80
O	8	5,89	—	—
SO^3	40	29,39	28,78	29,44
Sn	59	43,41	—	—
$(C^4H^5)SnO,SO^3$	136	100,00		

Salpetersaures Stannäthyloxyd. — a. *Einfach.* $(C^4H^5)SnO,NO^5$. — Man löst Stannäthyloxyd in verdünnter Salpetersäure, LÖWIG, oder zersetzt Jod-Stannäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd, CAHOURS. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisiren grosse Prismen, die beim Erhitzen schmelzen und sich zersetzen. LÖWIG. CAHOURS. Hält 15,66 Proc. C, LÖWIG, 16,05 Proc. C, CAHOURS, 3,13 H, LÖWIG, 3,48 H, CAHOURS, 34,93 NO^5, LÖWIG, 9,21 N, CAHOURS (Rechn. 16,0 C, 3,33 H und 9,33 N oder 36,0 NO^5).

b. *Halb.* $2(C^4H^5)SnO + NO^5,HO$. — Man zersetzt Stannäthyloxyd-Chlorstannäthyl (s. dieses) in weingeistiger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Die beim Verdunsten des Filtrats entstehenden Krystalle halten 45,7 Proc. Sn (Rechn. 46,2 Sn). STRECKER (*Ann. Pharm.* 123, 365).

Ameisensaures Stannäthyloxyd. $(C^4H^5)SnO, C^2HO^3$. — Trägt man Stannäthyloxyd in erwärmte verdünnte Ameisensäure, so löst es sich leicht, aber auf vermehrten Zusatz scheidet sich ein farbloses dickes Oel aus, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man presst zwischen Fliesspapier und krystallisirt aus Weingeist. — Durchsichtige, farblose, beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sublimirende Prismen. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. Halten 26,74—26,83 Proc. C, 4,60—4,66 H (Rechn. 27,07 C und 4,51 H). Cahours.

Cyansaures Stannäthyloxyd. $(C^4H^5)SnO, C^2NO$. — Krystallisirt beim Verdunsten des durch Behandlung von weingeistigem Jod-Stannäthyl mit cyansaurem Silberoxyd erhaltenen Filtrats. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257).

Essigsaures Stannäthyloxyd. $(C^4H^5)SnO, C^4H^3O^3$. — Man versetzt kochende verdünnte Essigsäure allmälig mit Stannäthyloxyd und krystallisirt das sich ausscheidende dicke, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Oel aus Weingeist. — Durchsichtige Prismen und Tafeln, welche beim Erhitzen grösstentheils unverändert sublimiren. Sie lösen sich wenig in Wasser, aber ziemlich gut in Holzgeist, Weingeist und Vinäther. Halten 32,39—32,78 Proc. C und 5,42—5,53 H (Rechn. 32,65 C und 5,44 H). Cahours.

Oxalsaures Stannäthyloxyd. $2(C^4H^5)SnO, C^4O^6$. — Wird durch Behandlung von Stannäthyloxyd mit Oxalsäure oder durch Fällen einer Jod-Stannäthyl-Lösung mit oxalsaurem Ammoniak erhalten. — Weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. Hält 27,12 Proc. C und 3,63 H (Rechn. 27,28 C und 3,78 H). Cahours.

Weinsaures Stannäthyloxyd. — Kleine, harte Prismen. Cahours.

* Schwefel-Stannäthyl. $C^4SnH^5,S = (C^4H^5)SnS$. (V. 82.)

Frankland (1852). *N. Phil. Mag. J.* 5, 159 u. 239; *Ann. Pharm.* 85, 338.

Hydrothion erzeugt in der sauren Lösung eines Stannäthyloxydsalzes eine weisse Fällung. — Nach dem Trocknen ein weisses, amorphes Pulver von stechend meerrettigartigem Geruch. — Schmilzt unter Zersetzung und Entwicklung unerträglich riechender Dämpfe. Salpetersäure zersetzt unter Bildung von Zinnoxyd. — Löst sich nicht in verdünnten Säuren und Ammoniak, wohl aber in concentrirter Salzsäure, sowie in wässrigen Alkalien und Schwefelalkalien. Aus alkalischer Lösung wird es durch Säuren unverändert wieder gefällt. Cahours.

* Jod-Stannäthyl. $C^4SnH^5, J = (C^4H^5)SnJ$. (V. 82.)

Löwig (1852). *Ann. Pharm.* 84, 308; *J. pr. Chem.* 57, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 73, 343.

Frankland (1852). *Aun. Pharm.* 85, 329; *J. pr. Chem.* 58, 421; *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 57.

Cahours und Riche (1852). *Compt. rend.* 35, 91; *Ann. Pharm.* 84, 333; *J. pr. Chem.* 57, 159.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 227.

Jod-Zinnäthyl. Zinnäthyljodür.

Buckton. Ist geruchlos, Buckton, riecht schwach ätherisch und schmeckt metallisch, Frankland, Cahours.

			Frankland Mittel	Cahours Mittel		Maass	Dichte
8 C	48	41,02	41,01	40,90	C-Dampf	8	3,3280
10 H	10	8,54	8,48	8,64	H-Gas	10	0,6930
Sn	59	50,44	40,28	—	Sn-Dampf	1	4,0887
$(C^4H^5)^2Sn$	117	100,00			Stannbiäthyl-Dampf	1	8,1097

Zersetzungen. Lässt sich entzünden und brennt an der Luft mit dunkler, tief blau gesäumter Flamme unter Ausstossung weisser Dämpfe von Zinnoxyd. Frankland. — Bei Einwirkung von *Jod* entsteht Jodvinafer und eine stechend senfölartig riechende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Jod-Bistannbiäthyl, $(C^4H^5)^2Sn^2J$, ist. Frankland. — Beim Erhitzen mit wässriger *Salzsäure* im zugeschmolzenen Rohr bildet sich Chlor-Stannsesquiäthyl und Aethylwasserstoffgas. $2(C^4H^5)^2Sn + HCl = (C^4H^5)^3Sn^2Cl + C^4H^6$. Frankland. Bei Anwendung von mehr Salzsäure und längerer Einwirkung entsteht Chlor-Stannäthyl. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257). — Erhitzt man gleiche Atome Stannbiäthyl und *Zweifach-Chlorzinn*, so wird Chlorstannäthyl gebildet. $(C^4H^5)^2Sn + SnCl^2 = 2(C^4H^5)SnCl$. Bei Anwendung von 3 At. Stannbiäthyl auf 1 At. Zweifach-Chlorzinn entsteht Chlor-Stannsesquiäthyl. Cahours. — Natrium ist auch bei stundenlangem Kochen damit ohne Einwirkung. Buckton. — Beim Erwärmen mit *Zweifach-Chlortitan* entstehen Chlorvinafer, Chlor-Stannsesquiäthyl und Anderthalb-Chlortitan. Buckton.

* Stannmethyläthyl. $C^4(C^2H^3)SnH^4, H = (C^2H^3)(C^4H^5)Sn$. (V. 82.)

Frankland (1859). *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 672; *Ann. Pharm.* 111, 44; *Chem. Centr.* 1859, 693; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 350.

Zinnäthylomethylid, Frankland.

Bildung und Darstellung. Man trägt Jod-Stannäthyl in überschüssige, gut gekühlte vinätherische Zinkmethyl-Lösung und destillirt darauf. Das Destillat wird zur Zersetzung beigemengten Zinkmethyls mit verdünnter Essigsäure behandelt, darauf mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das beim Rectificiren zwischen 143 und 148° Uebergehende ist reines Stannmethyläthyl.

Eigenschaften. Klare farblose, bei — 13° nicht erstarrende Flüssigkeit von 1,2319 spec. Gew. Dampfdichte 6,838. Siedet bei 144—146°. Riecht schwach ätherartig und schmeckt etwas metallisch.

			Frankland, Mittel		Maass	Dichte
6 C	36	34,95	35,09	C-Dampf	6	2,4960
8 H	8	7,76	7,98	H-Gas	8	0,5544
Sn	59	57,29	57,38	Sn-Dampf	1	4,0887
$(C^2H^3)(C^4H^5)Sn$	103	100,00		Stannmethyläthyl-Dampf.	1	7,1391

Zersetzungen. Lässt sich leicht entzünden und brennt mit dunkler, blau gesäumter Flamme. Verbindet sich nicht mit Jod, Brom und

Chlor. — Trägt man *Jod* ein, bis dieses nicht mehr entfärbt wird und destillirt, so geht erst Jodformafer über, dann bei 207° eine heftig riechende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Jod-Bistannbiäthyl (s. dieses) ist. — Erhitzt man mit wässriger *Salzsäure*, so entwickelt sich reichlich ein Gemenge von Sumpfgas und Aethylwasserstoff, und es entsteht ein krystallinisches, nicht näher untersuchtes Salz. FRANKLAND.

Zinnkern $C^4Sn^2H^4$.

* Jod-Bistannbiäthyl. $C^4(C^4H^5)Sn^2H^3, H^2J = (C^4H^5)^2Sn^2J$. (V. 82.)

CAHOURS und RICHE (1853). *Compt. rend.* 36, 1001; *Ann. Pharm.* 88, 316; *J. pr. Chem.* 60, 355.
FRANKLAND (1859). *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 672; *N. Phil. Mag. J.* 18, 222; *Ann. Pharm.* 111, 44; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 350.

Bildung und Darstellung. 1. Befindet sich unter den Producten der Einwirkung von Zinn auf Jodvinafer und entsteht auch bei Behandlung von Jodvinafer mit Phosphorzinn. CAHOURS und RICHE. — 2. Entsteht bei Einwirkung von Jod auf Stannbiäthyl oder Stannmethyläthyl. FRANKLAND.

Eigenschaften. Strohfarbne, etwas ölige Flüssigkeit von 2,0329 spec. Gew. bei 15° und äusserst stechendem, senfölartigem, die Athmungsorgane heftig reizendem Geruch. Lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Das Sieden beginnt bei 208°, und unter fortwährender Erhöhung des Siedepunktes tritt bei 230° eine reichliche Ausscheidung von Jodzinn ein.

			FRANKLAND, Mittel
8 C	48	15,84	15,94
10 H	10	3,30	3,42
J	127	41,91	42,63
2 Sn	118	38,95	39,03
$(C^4H^5)^2Sn^2J$	303	100,00	

LÖWIG's Jod-Methylenstannäthyl (s. dieses) besitzt zwar gleiche Zusammensetzung mit dem Jod-Bistannbiäthyl, weicht aber in den Eigenschaften so sehr ab, dass beide nicht für identisch gehalten werden können. Ersteres ist ausserdem von STRECKER (*Ann. Pharm.* 123, 371) als *Stannäthyloxyd-Jod-Stannäthyl* (s. unten) erkannt.

* Stannsesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Sn^2H^2, H^3 = (C^4H^5)^3Sn^2$. (V. 82.)

LÖWIG (1852). *Mitth. d. Zürch. naturf. Ges. October* 1852; *Ann. Pharm.* 84, 308; *J. pr. Chem.* 57, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 343; *Chem. Gaz.* 1853, 101, 126, 149, 170.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 255; *Chim. pure* 2, 167.
KULMITZ. *J. pr. Chem.* 80, 60; *Chem. Centr.* 1860, 945; *Chim. pure* 3, 62.

Methstannäthyl, LÖWIG. *Sesquistannäthyl. Zinnsesquiäthylid.*

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodvinafer mit Zinnnatrium. LÖWIG. CAHOURS. — 2. Bei der trocknen Destillation vieler Stannäthyloxydsalze. CAHOURS.

Darstellung. 1. Die weingeistige Lösung B (vergl. Stannäthyl), welche man erhält, wenn man den vinätherischen Auszug des Products der Einwirkung

Bildung und Darstellung. 1. Man verdunstet die Lösung des Stannäthyloxyds in verdünnter Salzsäure zuerst in gelinder Wärme, dann im Vacuum über Schwefelsäure. Löwig. Frankland. — 2. Man erwärmt Stannäthyloxyd gelinde mit Fünffach-Chlorphosphor und krystallisirt die entstandenen Krystalle, nachdem sie mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier gepresst sind, aus Weingeist. Cahours.

Eigenschaften. Silberweisse Krystallnadeln, Löwig, seidenglänzende lange Nadeln oder farblose Prismen und Tafeln, Cahours. Sublimiren bei gelindem Erwärmen. Löwig. Cahours. Schmelzen bei 60°, Cahours, etwas über 30°, Löwig. Sieden bei 220° ohne Zersetzung. Cahours. Dampfdichte (bei 268° bestimmt) 8,710, (bei 282° bestimmt) 8,618. Cahours. Riecht stechend. Frankland.

			Löwig Mittel	Cahours Mittel		Maass	Dichte
4 C	24	19,42	18,70	19,19	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	4,05	4,40	4,16	H-Gas	5	0,3465
Cl	35,5	28,72	28,28	28,61	Cl-Gas	1	2,4543
Sn	59	47,81	—	—	Sn-Dampf	1	4,0887
$(C^4H^5)SnCl$	123,5	100,00			Chlor-Stannäthyl-Dampf	1	8,5535

Verbindungen. Löst sich in *Wasser*, namentlich kochendem, ziemlich gut, reichlicher in *Weingeist* und *Vinäther*. Cahours.

Stannäthyloxyd-Chlorstannäthyl. $(C^4H^5)SnCl + (C^4H^5)SnO$. — Fällt man die eine Hälfte einer Chlorstannäthyl-Lösung mit Ammoniak aus und löst den entstandenen und ausgewaschenen Niederschlag in der andern Hälfte, so krystallisiren beim Verdunsten weisse Blättchen. Diese scheiden sich auch aus einer bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniak versetzten heissen concentrirten weingeistigen Lösung von Chlor-Stannäthyl beim Erkalten aus. Halten 16,2 Proc. Cl (Rechn. 16,2 Cl). Strecker (*Ann. Pharm.* 123, 365).

* Fluor-Stannäthyl. $C^4SnH^5, Fl = (C^4H^5)SnFl$. (V. 82.)

Cahours (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 358.

Die Lösung von Stannäthyloxyd in Flusssäure gibt beim Verdunsten schöne Prismen von Fluor-Stannäthyl. Cahours.

* Cyan-Stannäthyl. $C^4SnH^5, C^2N = (C^4H^5)Sn, C^2N$. (V. 82.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 48.

Jodcyan-Stannäthyl. $(C^4H^5)Sn, C^2N + (C^4H^5)SnJ$. — Scheidet sich als krystallinisches Pulver ab, wenn man gleiche Atome Jod-Stannäthyl und Cyansilber in geschlossenen Gefässen im Kochsalzbade mit absolutem Weingeist erhitzt und nach beendeter Einwirkung das Filtrat verdunstet. Cahours.

			CAHOURS
10 C	60	18,24	18,10
10 H	10	3,04	3,15
N	14	4,26	4,34
J	127	38,60	38,46
2 Sn	118	35,86	—
$(C^4H^5)Sn,C^2N + (C^4H^5)SnJ$	329	100,00	

* Schwefelcyan-Stannäthyl. $C^4SnH^5, C^2NS^2 = (C^4H^5)Sn, C^2NS^2$. (V. 82.)

CAHOURS (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 48.

Behandelt man Jod-Stannäthyl in weingeistiger Lösung mit Schwefelcyansilber in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur, so gibt das Filtrat beim Verdunsten farblose Krystalle von lauchartigem, beim Erwärmen verstärktem Geruch. Sie werden beim Erhitzen vollständig zersetzt, röthen Eisenoxydsalze, lösen sich in Weingeist und Vinäther. CAHOURS

			CAHOURS
12 C	72	24,65	24,45
10 H	10	3,43	3,58
2 N	28	9,56	9,67
4 S	64	21,95	—
2 Sn	118	40,41	—
$(C^4H^5)Sn,C^2NS^2$	292	100,00	

* Stannbiäthyl. $C^4(C^4H^5)SnH^4,H = (C^4H^5)^2Sn$. (V. 82.)

BUCKTON (1858). *N. Phil. Mag J.* 17, 212; *Chem. Gaz.* 1858, 418; *Ann. Pharm.* 109, 218; *J. pr. Chem.* 76, 362. — *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 685; *N. Phil. Mag. J.* 18, 382; *Ann. Pharm.* 112, 220. — *J. pr. Chem.* 79, 107; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 497. — *N. Chem. Soc. J.* 1, 17; *Chem. Centr.* 1863, 854.

FRANKLAND (1859). *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 672; *N. Phil. Mag. J.* 18, 222; *Chem. Gaz.* 1859, 254; *Ann. Pharm.* 111, 44; *J. pr. Chem.* 79, 103; *Chem. Centr.* 1859, 693; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 350.

Zinnäthylid, BUCKTON, FRANKLAND. *Zweifach-Aethylzinn.* *Bistannquadriäthyl* = $(C^4H^5)^4Sn^2$, KEKULÉ.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von Zinkäthyl mit Jod-Stannäthyl. BUCKTON. FRANKLAND. Man trägt in concentrirtes vinätherisches Zinkäthyl so lange in kleinen Antheilen krystallisirtes Jod-Stannäthyl, bis nur noch ein kleiner Ueberschuss des ersteren vorhanden ist. Bei der Destillation der entstandenen syrupdicken Flüssigkeit geht der grösste Theil zwischen 180—200° über, während Jodzinn und etwas Zinkäthyl zurückbleiben. Das Destillat wird erst mit Wasser, dann mit Essigsäure haltendem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, rectificirt und das bei 181° Uebergehende gesondert aufgefangen. FRANKLAND. — 2. Stannäthyl zerfällt beim Erhitzen in Zinn und Stannbiäthyl. CAHOURS (*N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5).

Eigenschaften. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. BUCKTON. FRANKLAND. Erstarrt noch nicht bei — 13°. FRANKLAND. Spec. Gew. bei 23° 1,187, FRANKLAND, 1,192, BUCKTON. Dampfdichte 8,021, FRANKLAND. Kocht bei 181°, FRANKLAND, bei 180°, CAHOURS, zwischen 176—180°,

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von Stannäthyl mit Jod. Man versetzt vinätherisches Stannäthyl so lange mit Jod, als dessen Farbe noch verschwindet und verdunstet zur Krystallisation. LÖWIG. — 2. Durch Behandlung von Jodvinafer mit metallischem Zinn oder Zinnnatrium unter dem Einfluss der Wärme oder des Lichts. LÖWIG. FRANKLAND. CAHOURS und RICHE. CAHOURS. Jodvinafer und Zinnblättchen wirken bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslichte nur sehr langsam auf einander ein. Bringt man sie dagegen in zugeschmolzenen Röhren in die Nähe des Brennpunktes eines grossen parabolischen Hohlspiegels oder erhitzt darin auf 180°, so entsteht festes krystallinisches Jod-Stannäthyl neben Einfach-Jodzinn und einem Gemenge von ölbildendem Gas und Aethylwasserstoff. $C^4H^5J + Sn = C^4H^5SnJ$. — $2\,C^4H^5J + 2\,Sn = 2\,SnJ + C^4H^4 + C^4H^6$. Bei Anwendung des Hohlspiegels ist es zweckmässig, die Temperatur des Röhreninhalts, damit derselbe flüssig bleibe, so zu regeln, das sie um 20—30° die der umgebenden Luft übersteigt. Die zu erhitzenden Röhren dürfen, wenn man Explosionen möglichst verhüten will, nur $^1/_2$ Zoll im Durchmesser haben und nur zum vierten Theile gefüllt sein. Das krystallinische Product wird zur Verflüchtigung des überschüssigen Jodvinafers einige Minuten erwärmt und dann aus kochendem Weingeist, der das Jodzinn ungelösst lässt, umkrystallisirt. FRANKLAND. — Bei Anwendung von 1 Th. Zinnblättchen auf $2^1/_2$ bis 3 Th. Jodvinafer vollendet sich die Einwirkung bei 150° in 20—30 Stunden. Nach dem Erkalten enthalten die Röhren eine feste krystallinische Substanz, aus deren weingeistiger Lösung Jod-Stannäthyl krystallisirt, und eine gelbliche, leicht bewegliche, nach Senföl riechende Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Jodvinafer und Jod-Stannsesquiäthyl ist. CAHOURS. — Kräftiger als metallisches Zinn wirkt Zinnnatrium auf Jodvinafer. Die Einwirkung beginnt bei um so niederer Temperatur, je höher der Gehalt der Legirung an Natrium ist. Mit dem Natriumgehalt wächst auch die Menge des gebildeten Jod-Stannsesquiäthyls gegenüber der des Jod-Stannäthyls. Hält die Legirung 10 — 12 Proc. Natrium, so tritt gar kein Jod-Stannäthyl mehr auf, und bei Anwendung einer 20 Proc. Natrium enthaltenden Legirung wird ausser Jod-Stannsesquiäthyl auch Stannäthyl und Stannsesquiäthyl gebildet. CAHOURS.

Eigenschaften. Durchsichtige, schwach strohgelbe, rectanguläre Prismen, häufig von 2—3 Zoll Länge, FRANKLAND; farblose Nadeln, LÖWIG, CAHOURS und RICHE. Schmilzt bei 42°, FRANKLAND, bei 38°, CAHOURS und RICHE, bei 42°, CAHOURS, zu einem farblosen Oel. Sublimirt bei langsamem Erhitzen in schönen leichten Nadeln. LÖWIG. Kocht bei 240° unter theilweiser Zersetzung. FRANKLAND. Kocht bei 245—246°. CAHOURS. Ist fast geruchlos, CAHOURS und RICHE, riecht eigenthümlich stechend, FRANKLAND, ist völlig geruchlos, riecht aber, wenn nicht hinreichend umkrystallisirt, stechend senfölartig von anhängendem Jod-Stannsesquiäthyl, CAHOURS.

			FRANKLAND Mittel	LÖWIG Mittel	CAHOURS u. RICHE Mittel	CAHOURS Mittel
4 C	24	11,16	11,19	11,18	11,06	11,05
5 H	5	2,32	2,33	2,34	2,49	2,45
J	127	59,07	58,98	58,89	58,22	59,06
Sn	59	27,45	27,15	—	—	—
$(C^4H^5)SnJ$	215	100,00				

Zersetzungen. Die *wässrige* Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Ausscheidung von Stannäthyloxyd und Bildung von Hydriodsäure. — Wässriges *Kali* zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur

in ähnlicher Weise. FRANKLAND. — Erhitzt man mit dem gleichen Gewicht *Jod* in zugeschmolzenen Röhren, so entstehen Jodvinafer und Zweifach-Jodzinn. $C^4H^5SnJ + 2J = C^4H^5J + SnJ^2$. CAHOURS.

Verbindungen. Löst sich schwierig in *Wasser* (kochendes Wasser löst in erheblicher Menge, CAHOURS) und kaltem *Weingeist*, besser in kochendem Weingeist und am reichlichsten in *Vinäther*. FRANKLAND. LÖWIG. CAHOURS und RICHE.

Stannäthyloxyd-Jodstannäthyl. $(C^4H^5)SnJ + 3(C^4H^5)SnO$. — Fällt man 3/4 einer weingeistigen Lösung von Jodstannäthyl mit Ammoniak aus und löst den ausgewaschenen Niederschlag durch Digeriren in dem letzten Viertel der Lösung, so schiessen beim Verdunsten prismatische Krystalle an. Diese werden auch erhalten, wenn man eine concentrirte heisse Lösung von Jodstannäthyl mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt und den beim Erkalten sich absetzenden krystallinischen Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. Halten 24,1—25,1 Proc. J (Rechn. 25,2 J). Sie sind wahrscheinlich identisch mit LÖWIG's Jod-Elaylstannäthyl (s. dieses). STRECKER (*Ann. Pharm.* 123, 165).

* Brom-Stannäthyl. $C^4SnH^5, Br = (C^4H^5)SnBr$. (V. 82.)

LÖWIG (1852). *Ann. Pharm.* 84, 321; *J. pr. Chem.* 58, 421.
FRANKLAND (1852). *N. Phil. Mag. J.* 5, 159 und 239; *Ann. Pharm.* 85, 340.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 357.

Bildung und Darstellung. 1. Man versetzt weingeistiges Stannäthyl mit weingeistiger Bromlösung, bis die Farbe der letzteren nicht mehr verschwindet und verdunstet. LÖWIG. FRANKLAND. — 2. Bei 30stündigem Erhitzen von Bromvinafer mit metallischem Zinn entsteht Brom-Stannäthyl. CAHOURS. — 3. Destillirt man das durch Einwirkung von Brom auf Stannsesquiäthyl entstehende Product, so geht anfangs Brom-Stannsesquiäthyl über, aber die letzten Antheile des Destillats erstarren zu Brom-Stannäthyl. CAHOURS.

Eigenschaften. Lange, weisse Nadeln. FRANKLAND. LÖWIG. CAHOURS. Schmilzt bei schwachem Erwärmen, destillirt bei 232—233°. Dampfdichte (bei 295° bestimmt) 11,640. Geruchlos oder doch nur von schwach campherartigem Geruch. CAHOURS.

			LÖWIG Mittel	FRANKLAND	CAHOURS Mittel		Maass	Dichte
4 C	24	14,29	14,08	14,32	14,07	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	2,97	3,12	2,95	2,82	H-Gas	5	0,3465
Br	80	47,62	47,36	—	47,50	Br-Dampf	1	5,5465
Sn	59	35,12	—	—	—	Sn-Dampf	1	4,0887
$(C^4H^5)SnBr$	168	100,00				Dampf d. Verb.	1	11,6457

Löst sich leicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Vinäther*. CAHOURS.

* Chlor-Stannäthyl. $C^4SnH^5, Cl = (C^4H^5)SnCl$. (V. 82.)

LÖWIG (1852). *Ann. Pharm.* 84, 321; *J. pr. Chem.* 58, 421.
FRANKLAND (1852). *Ann. Pharm.* 85, 338; *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 57.
CAHOURS. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 356.

von Zinnnatrium auf Jodvinafer mit $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ absoluten Weingeists versetzt, den Vinäther abdestillirt und sowohl die sogleich ausgeschiedene terpentinartige Masse, als auch das nach 24stündigem Stehen des weingeistigen Rückstandes sich absetzende Oel C entfernt, scheidet auf Zusatz von Wasser ein farbloses, ölartiges Gemenge von Zinnradikalen ab. Bei allmäligem Wasserzusatz wird zuerst Stannäthyl, dann Elaylstannäthyl und Aethylstannäthyl, zuletzt fast reines Stannsesquiäthyl gefällt. Löwig. Kulmitz. — 2. Eine Legirung von 80 Th. Zinn und 20 Th. Natrium wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf Jodvinafer. Der Ueberschuss des letzteren destillirt ab. Den trocknen, stark riechenden Rückstand erhitzt man mit etwas Jodvinafer im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 120° und erschöpft nach dem Erkalten den grünlich-schwarzen, pulvrigen Röhreninhalt durch Digeriren mit Vinäther bei abgehaltener Luft. Der Auszug setzt bei ruhigem Stehen in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben weisse Flocken ab. Man filtrirt, destillirt den Aether bis auf $^1/_8$ der ursprünglichen Menge ab und versetzt die rückständige Flüssigkeit mit ihrem halben Maass Weingeist. Es scheidet sich ein klares, gelbliches Oel aus, über welchem eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, eine Lösung von Stannäthyl schwimmt. Das gelbliche Oel ist, nachdem es mit schwachem Weingeist gewaschen und so lange im Oelbade auf 175—180° erhitzt ist, bis sich Nichts mehr verflüchtigt, reines Stannsesquiäthyl. Cahours.

Eigenschaften. Gelbliches, in Weingeist fast unlösliches Oel. Cahours. Fast wasserhelles, schweres, dickflüssiges Oel, von geringem Lichtbrechungsvermögen und faulen Früchten ähnlich riechend. Kulmitz.

			Cahours, Mittel
12 C	72	35,12	34,98
15 H	15	7,31	7,37
2 Sn	118	57,57	—
$(C^4H^5)^3Sn^2$	205	100,00	

Das Stannsesquiäthyl nimmt an der Luft *Sauerstoff* auf und wird zu Stannsesquiäthyloxyd. Es scheidet aus *Silberlösung* metallisches Silber ab. Kulmitz. Es verbindet sich schon in der Kälte mit *Sauerstoff*, *Jod*, *Brom* und *Chlor*. Cahours.

* Stannsesquiäthyl-Oxyd. $C^4(C^4H^5)^2Sn^2H^2,H^3O = (C^4H^5)^3Sn^2O$. (V. 82.)

Löwig (1852). *Ann. Pharm.* 84, 308; *J. pr. Chem.* 57, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 343; *N. J. Pharm.* 23, 234; *Chem. Centr.* 1852, 849, 865, 869.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 354. — *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 50.

Kulmitz. *J. pr. Chem.* 80, 60; *Chem. Centr.* 1860, 945; *Chim. pure* 3, 62.

Methstannäthyloxyd, Löwig. *Sesquistannäthyloxyd.*

Entsteht beim Zusammentreffen von Stannsesquiäthyl mit trockner Luft, Kulmitz, oder bei längerem Erhitzen von Stannsesquiäthyloxyd-Hydrat auf 250—270°, Cahours. — Klares Oel. Verbindet sich mit Wasser zu Stannsesquiäthyloxyd-Hydrat. Cahours. Zieht an der Luft Kohlensäure an. Fällt Bittererde, Zinkoxyd und andere Metalloxyde aus ihren Salzlösungen. Löwig. Bildet mit den Säuren gut krystallisirende Salze. Cahours.

Stannsesquiäthyloxyd-Hydrat. — Man dampft das schwefelsaure Salz mit Barytwasser bei 80° zur Trockne, erschöpft den Rück-

stand mit absolutem Weingeist und verdunstet das Filtrat bei möglichst abgehaltener Luft. Löwig. — Man destillirt Jod-Stannsesquiäthyl mit wässrigem Kali bis zur Trockne. Es geht ein Gemisch von Oxydhydrat und wässriger Oxydlösung über. Ersteres erstarrt beim Erkalten und wird durch Auspressen zwischen Papier und wiederholtes Destilliren und Umkrystallisiren gereinigt. Cahours. — Farblose, glänzende Prismen, Cahours, durchsichtige Säulen, Löwig. Schmelzen bei 44—45° und destilliren bei 272°. Cahours. Lösen sich schwer in Wasser, aber leicht in Weingeist und Vinäther. Löwig. Kulmitz.

			Löwig, Mittel
12 C	72	32,43	32,52
16 H	16	7,21	7,34
2 O	16	7,21	—
2 Sn	118	53,15	—
$(C^4H^5)^3Sn^2O, HO$	222	100,00	

Kohlensaures Stannsesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Sn^2O, CO^2$. — Scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer weingeistigen Lösung des Hydrats an der Luft in kleinen, glänzenden Krystallen ab. Versetzt man die heisse wässrige Lösung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Ammoniak, so wird ein weisses Krystallpulver gefällt, welches aus vinätherischer Lösung in grossen, zwei- und eingliedrigen Prismen krystallisirt. Kulmitz.

Phosphorsaures Stannsesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Sn^2O, 2HO, PO^5$. — Beim Behandeln des kohlensauren Salzes mit Phosphorsäure entsteht ein weisses Krystallpulver, welches beim Umkrystallisiren büschlig vereinigte, glänzende Nadeln liefert. Löst sich ziemlich gut in warmem Wasser, sehr leicht in wässrigem Weingeist, schwieriger in Vinäther. Kulmitz.

Schwefelsaures Stannsesquiäthyloxyd. — Man sättigt das Hydrat mit verdünnter Schwefelsäure oder zersetzt Jod-Stannsesquiäthyl mit schwefelsaurem Silberoxyd und verdunstet die erhaltenen Lösungen. Cahours. — Ueber Löwig's Verfahren zur Darstellung siehe den Anhang zu den Stannäthylen. — Farblose, stark glänzende Prismen, nur schwach senfölartig riechend. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. Cahours.

Bei 50° getrocknet			Löwig, Mittel	Cahours, Mittel
12 C	72	28,45	28,16	28,26
15 H	15	5,93	6,07	5,93
O	8	3,17	—	—
SO^3	40	15,81	15,71	15,80
2 Sn	118	46,64	—	—
$(C^4H^5)^3Sn^2O, SO^3$	253	100,00		

Stannäthyloxyd löst sich in schwefelsaurem Stannsesquiäthyloxyd. Beim Verdunsten der Lösung entstehen farblose, durchsichtige, an der Luft undurchsichtig werdende Krystalle, welche 11,2—11,6 Proc. SO^3 und 49 Proc. Sn halten (Rechn. für $(C^4H^5)SnO + (C^4H^5)^3Sn^2O, SO^3 = 11,46$ SO^3 und 50,71 Sn). Strecker (*Ann. Pharm.* 123, 365).

Jodsaures Stannsesquiäthyloxyd. — Scheidet sich bei Behandlung des Oxyds mit Jod in kleinen, glänzenden, beim Erhitzen verpuffenden Krystallen aus. KULMITZ.

Bromsaures Stannsesquiäthyloxyd. — Ebenso.

Salpetersaures Stannsesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Sn^2O,NO^5$. — Die Lösung des Hydrats in verdünnter Salpetersäure hinterlässt beim Verdunsten einen nur undeutlich krystallinischen Syrup. LÖWIG. CAHOURS. KULMITZ. Hält 20,60 Proc. NO^5 (Rechn. 20,22 NO^5). LÖWIG.

Ameisensaures Stannsesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Sn^2O, C^2HO^3$. — Tröpfelt man Ameisensäure zu einer gesättigten, wässrigen Lösung des Hydrats, so scheiden sich weisse Flocken aus, die beim Erwärmen und auf Zusatz von etwas Weingeist sich wieder lösen. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisiren jetzt dünne, seideglänzende Prismen, die bei gelindem Erwärmen (bei 50—60°, KULMITZ) schmelzen und in stärkerer Hitze unzersetzt sublimiren. Lösen sich nicht in starkem Weingeist. CAHOURS. Lösen sich leicht in verdünntem Weingeist, weniger in Wasser. KULMITZ. Halten 33,46—33,48 Proc. C und 6,51—6,57 H (Rechn. 33,60 C und 6,40 H). CAHOURS.

Cyansaures Stannsesquiäthyloxyd. — Erhitzt man ein Gemenge von etwas überschüssigem cyansaurem Silberoxyd und Jod-Stannsesquiäthyl mit dem doppelten Maass völlig wasserfreien Weingeists oder Vinäthers in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden im Wasserbade, so setzt das Filtrat beim freiwilligen Verdunsten büschlig gruppirte, seideglänzende, dünne Prismen ab. CAHOURS. Leicht löslich in Weingeist und Vinäther. KULMITZ.

			CAHOURS
14 C	84	34,01	33,81
15 H	15	6,07	6,18
N	14	5,67	5,55
2 O	16	6,48	—
2 Sn	118	47,77	—
$(C^4H^5)^3Sn^2O, C^2NO$	247	100,00	

Zersetzt sich bei längerem Liegen an der Luft und verwandelt sich in kohlensaures Salz. KULMITZ. — Bei Behandlung mit Ammoniak entsteht ein zusammengesetzter Harnstoff, *Stannsesquiäthylharnstoff* = $\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^3 \\ (C^4H^5)^3Sn^2 \end{matrix}\right\} N^2$, der aus verdünntem Weingeist in Prismen krystallisirt und mit Oxalsäure eine krystallisirende Verbindung bildet. CAHOURS. KULMITZ.

Essigsaures Stannsesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Sn^2O, C^4H^3O^3$. — Die mit Essigsäure gesättigte Lösung des Hydrats gibt beim freiwilligen Verdunsten lange asbestartige Nadeln, welche in gelinder Wärme schmelzen, in etwas höherer Temperatur sublimiren und bei 230° unzersetzt destilliren. Lösen sich wenig in kaltem, besser in kochendem Wasser, am reichlichsten in Weingeist. Halten 36,20—36,27 Proc. C, und 6,87—6,90 H (Rechn. 36,37 C und 6,82 H). CAHOURS.

Oxalsaures Stannsesquiäthyloxyd. $2(C^4H^5)^3Sn^2O, C^4O^6$. — Man löst das Hydrat in erwärmter weingeistiger Oxalsäure. Beim Ver-

dunsten krystallisiren farblose, durchsichtige, stark glänzende Prismen, die sich beim Erhitzen zersetzen. Lösen sich in Wasser, Weingeist und Vinäther. Halten 33,32—33,55 Proc. C und 6,12—6,21 H (Rechn. 33,73 C und 6,02 H). CAHOURS. Scheint 2 At. Krystallwasser zu enthalten, wird aber bei längerem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei. KULMITZ.

Buttersaures Stannsesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Sn^2O, C^8H^7O^3$. — Krystallisirt aus weingeistiger Lösung in dünnen, langen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren, sich wenig in Wasser, aber ziemlich gut in erwärmtem Weingeist lösen. Halten 41,14 Proc. C und 7,65 H (Rechn. 41,09 C und 7,54 H). CAHOURS.

Weinsaures Stannsesquiäthyloxyd. — a. *Neutrales.* $2(C^4H^5)^3Sn^2O, C^8H^4O^{10} + 2$ Aq. — Krystallisirt aus wässrigem Weingeist in Würfeln. Löst sich schwierig in Wasser, besser in erwärmtem wässrigem Weingeist. KULMITZ.

b. *Saures.* $(C^4H^5)^3Sn^2O, HO, C^8H^4O^{10} + 2$ Aq. — Glänzende, rhombische Krystalle. KULMITZ.

Benzoësaures Stannsesquiäthyloxyd. — Farblose Prismen. Schmelzen bei 80° und sublimiren bei stärkerem Erhitzen. KULMITZ.

* Schwefel-Stannsesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Sn^2H^2, H^3S = (C^4H^5)^3Sn^2S$. (V. 82.)

CAHOURS (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 48.
KULMITZ (1860). *J. pr. Chem.* 80, 60; *Chem. Centr.* 1860, 945.

Schwefelmethstannäthyl, KULMITZ.

Man sättigt die eine Hälfte einer weingeistigen Stannsesquiäthyloxyd-Lösung mit Hydrothion, lässt den Ueberschuss des letzteren abdunsten und fügt die andere Hälfte der Lösung hinzu. Das nach 24 Stunden abgeschiedene schwere Oel wird über Schwefelsäure entwässert. KULMITZ. CAHOURS. — Bernsteingelbes, zähes, widrig riechendes Oel, in welchem sich nach längerer Zeit kleine, nicht näher untersuchte Würfel bilden. KULMITZ.

Hydrothion-Schwefelstannsesquiäthyl. $(C^4H^5)^3Sn^2S, HS$. — Sättigt man eine Lösung von Stannsesquiäthyloxyd in absolutem Weingeist mit Hydrothion, so krystallisiren beim Verdunsten farblose Nadeln von widerlichem Geruch. CAHOURS. Die mit Hydrothion völlig gesättigte weingeistige Lösung des Stannsesquiäthyloxyds liefert eine gelbe, silberweisse Krystallblättchen einschliessende Masse, und die hiervon abgegossene Flüssigkeit hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten einen weissen, krystallinischen Rückstand von furchtbarem, mercaptanartigem Geruch. KULMITZ.

* Jod-Stannsesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Sn^2H^2, H^3J = (C^4H^5)^3Sn^2J$. (V. 82.)

LÖWIG (1852). *Ann. Pharm.* 84, 308; *J. pr. Chem.* 57, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 343; *N. J. Pharm.* 23, 234.
CAHOURS. *N, Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 227; *Chim. pure* 2, 167. — *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 48.

Jod-Methstannäthyl, LÖWIG. *Jod-Sesquistannäthyl.*

Bildung und Darstellung. 1. Durch Behandlung von Jodvinafer mit Zinn oder besser mit Zinnnatrium. LÖWIG. CAHOURS. Neben Jod-Stannsesquiäthyl entsteht auch Jod-Stannäthyl, aber um so weniger von letz-

terem, je grösser der Natriumgehalt des Zinnnatriums ist. Beträgt der Natriumgehalt der Legirung 20 Proc., so wird beim Erhitzen auf 120° gar kein Jod-Stannäthyl mehr gebildet, dagegen treten neben Jod-Stannsesquiäthyl Stannäthyl und Stannsesquiäthyl auf. CAHOURS. — 2. Durch Behandlung von Stannsesquiäthyloxyd mit Hydriod. Man versetzt eine weingeistige Lösung des Oxyds mit wässrigem Hydriod, Vinäther und der zur Abscheidung des Aethers erforderlichen Menge Wasser, und verdunstet die abgehobene ätherische Lösung. Die zurückbleibende Verbindung wird über Chlorcalcium getrocknet. LÖWIG.

Eigenschaften. Wasserhelle, dünne, stark lichtbrechende Flüssigkeit, LÖWIG, farblose oder schwach amberfarbige Flüssigkeit, CAHOURS. Spec. Gew. 1,850, LÖWIG, 1,833 bei 22°, CAHOURS. Kocht bei 180—200°, LÖWIG, kocht zwischen 235—238°, CAHOURS. Riecht stechend senfölartig. LÖWIG. CAHOURS.

			LÖWIG, Mittel	CAHOURS, Mittel
12 C	72	21,68	21,95	21,35
15 H	15	4,52	4,66	4,52
J	127	38,25	37,44	38,20
2 Sn	118	35,55	—	—
$(C^4H^5)^3Sn^2J$	332	100,00		

Zersetzungen. Beim Erwärmen mit *Jod* entsteht Jodvinafer und Jod-Stannäthyl. $(C^4H^5)^3Sn^2J + 2J = 2(C^4H^5)SnJ + C^4H^5J$. CAHOURS. — Wässriges *Kali* zerlegt in Stannsesquiäthyloxyd und Jodkalium. CAHOURS.

Verbindungen. Löst sich wenig in *Wasser*, sehr leicht in *Weingeist* und *Vinäther*. LÖWIG. CAHOURS.

Jod-Stannsesquiäthyl-Ammoniak. $(C^4H^5)^3Sn^2J, 2NH^3 = ((C^4H^5)^3Sn^2)(NH^4)H^2NJ$. — Entsteht als weisse, zerreibliche, amorphe Masse bei Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Jod-Stannsesquiäthyl, in feinen, weissen Nadeln beim Auflösen des letztern in weingeistigem Ammoniak. Schmilzt in gelinder Wärme und sublimirt unzersetzt zu schönen Krystallen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird erst Ammoniak, dann Stannsesquiäthyloxyd verflüchtigt. Löst sich in kaltem Wasser; kochendes Wasser zersetzt. Weingeist löst gut, Aether schwieriger. CAHOURS.

			CAHOURS amorph	CAHOURS krystallisirt
12 C	72	19,67	19,52	19,59
21 H	21	5,73	5,82	5,83
2 N	28	7,65	—	—
J	127	34,69	34,70	34,76
2 Sn	118	32,86	—	—
$(C^4H^5)^3Sn^2J, 2NH^3$	366	100,00		

Jod-Stannsesquiäthyl-Amylamin. $(C^4H^5)^3Sn^2J, 2(C^{10}H^{11})H^2N = ((C^4H^5)^3Sn^2)(NH^4)(C^{10}H^{11})^2NJ$. — Ein Gemisch von Jod-Stannsesquiäthyl und trocknem Amylamin erstarrt rasch unter Erwärmung. Die kochend bereitete weingeistige Lösung setzt beim Verdunsten weisse Krystallschuppen ab, die in gelinder Wärme klar schmelzen, krystallinisch wieder erstarren und in etwas höherer Temperatur sublimiren. CAHOURS.

			Cahours
32 C	192	37,94	37,73
41 H	41	8,10	8,19
2 N	28	5,53	—
J	127	25,11	25,00
2 Sn	118	23,32	—
$(C^4H^5)^3Sn^2J, 2(C^{10}H^{11})H^2N$	506	100,00	

Jod-Stannsesquiäthyl-Anilin. $(C^4H^5)^3Sn^2J, 2(C^{12}H^5)H^2N = ((C^4H^5)^3Sn^2)(NH^4)(C^{12}H^5)^2NJ$. — Wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Gelbliche Tafeln, die fast unzersetzt sublimiren, sich reichlich in Weingeist, weniger in Vinäther und Wasser lösen. Aus der kochend bereiteten wässrigen Lösung krystallisiren beim langsamen Erkalten farblose Tafeln. Längeres Kochen mit Wasser bewirkt Zersetzung. Cahours.

			Cahours
36 C	216	41,69	41,49
29 H	29	5,59	5,65
2 N	28	5,42	—
J	127	24,52	24,50
2 Sn	118	22,78	—
$(C^4H^5)^3Sn^2J, 2(C^{12}H^5)H^2N$	518	100,00	

* Brom-Stannsesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Sn^2H^2, H^3J = (C^4H^5)^3Sn^2Br$. (V. 82.)

Löwig (1852). *Ann. Pharm.* 84, 329; *J. pr. Chem.* 57, 385; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 343.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 363.

Kulmitz. *J. pr. Chem.* 80, 60.

Brom-Methstannäthyl, Löwig. *Brom-Sesquistannäthyl*, Cahours.

Man behandelt Stannsesquiäthyloxydhydrat mit Hydrobrom, Cahours, oder zersetzt schwefelsaures Stannsesquiäthyloxyd mit Brombaryum und zieht das mit dem schwefelsauren Baryt sich ausscheidende Oel durch Weingeist aus, Kulmitz. — Farblose, zwischen 222—224° siedende, äusserst stechend und senfölartig riechende Flüssigkeit, Cahours, von 1,630 spec. Gew., Löwig. Dampfdichte 9,924. Cahours. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Vinäther. Löwig. Cahours.

			Cahours	Löwig
12 C	72	25,26	25,02	—
15 H	15	5,26	5,40	—
Br	80	28,08	28,18	27,66
2 Sn	118	41,40	—	—
$(C^4H^5)^3Sn^2Br$	285	100,00		

	Maass	Dichte
C-Dampf	12	4,9920
H-Gas	15	1,0395
Br-Dampf	1	5,5465
Sn-Dampf	2	8,1774
Brom-Stannsesqui-	2	19,7554
äthyl-Dampf	1	9,8777

* Chlor-Stannsesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Sn^2H^2, H^3J = (C^4H^5)^3Sn^2Cl$. (V. 82.)

Löwig (1852). *Ann. Pharm.* 84, 330; *J. pr. Chem.* 57, 385.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 363.

Kulmitz. *J. pr. Chem.* 80, 60.

Chlor-Methstannäthyl, Löwig. *Chlor-Sesquistannäthyl*, Cahours.

Man behandelt Stannsesquiäthyloxyd mit Salzsäure, Cahours, oder versetzt schwefelsaures Stannsesquiäthyloxyd in weingeistiger Lösung mit Salzsäure, Löwig, oder zerlegt das nämliche Salz in wässriger Lösung mit Chlorbaryum und zieht das mit dem schwefelsauren Baryt sich ausscheidende Oel durch Weingeist oder Aether aus, Kulmitz. — Farbloses Oel von 1,320 spec. Gew., Löwig, von 1,428 spec. Gew. bei 8°, Cahours. Dampfdichte (bei 285° bestimmt) 8,430. Cahours. Erstarrt bei 0° zu durchsichtigen Prismen, Cahours, krystallisirt bei —3° bis —5° in farblosen Tafeln, Kulmitz. Siedet zwischen 208° bis 210°. Cahours. Riecht durchdringend senfölartig. Löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Holzgeist, Weingeist und Vinäther. Löwig. Cahours.

			Cahours	Löwig		Maass	Dichte
12 C	72	29,94	29,77	—	C-Dampf	12	4,9920
15 H	15	6,24	6,36	—	H-Gas	15	1,0395
Cl	35,5	14,75	14,81	14,55	Cl-Gas	1	2,4543
2 Sn	118	49,07	—	—	Sn-Dampf	2	8,1774
$(C^4H^5)^3Sn^2Cl$	240,5	100,00			Chlor-Stannsesqui-	2	16,6632
					äthyl-Dampf	1	8,3316

Chlorplatin-Chlor-Stannsesquiäthyl. — a. $(C^4H^5)^3Sn^2Cl, 2\,PtCl^2$. — Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten eines Gemisches von weingeistigem Chlor-Stannsesquiäthyl und Zweifach-Chlorplatin in dunkelrothen, beim Stehen über Schwefelsäure schwarz werdenden Nadeln. Kulmitz.

b. $(C^4H^5)^3Sn^2Cl, PtCl^2$. — Die Mutterlauge von „a" liefert bei weiterem Verdunsten grosse, gelbe, unangenehm riechende Oktaëder. Kulmitz.

* Cyan-Stannsesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Sn^2H^2,H^3C^2N = (C^4H^5)^3Sn^2,C^2N$. (V. 82.)

Cahours (1859). *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 5; *Ann. Pharm.* 114, 364. — *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 50.

Man durchfeuchtet trocknes Cyansilber in einer Retorte mit Jod-Stannsesquiäthyl und erwärmt gelinde. Die sich entwickelnden weissen Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zu einer schneeweissen Krystallmasse, welche aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Weisse, seideglänzende, sehr biegsame Prismen, die in gelinder Wärme schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen aber theilweise unter Bildung einer grauen Substanz zersetzt werden. Fast geruchlos, aber erwärmt etwas stechend riechend. Cahours.

			Cahours
14 C	84	36,36	36,15
15 H	15	6,49	6,57
N	14	6,06	6,16
2 Sn	118	51,09	—
$(C^4H^5)^3Sn^2, C^2N$	231	100,00	

* Schwefelcyan-Stannsesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Sn^2H^2, H^3C^2NS^2 = (C^4H^5)^3Sn^2, C^2NS^2$. (V. 82.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 52.

Man erhitzt überschüssiges Schwefelcyansilber mit einer absolut weingeistigen Lösung von Jod-Stannsesquiäthyl im Wasserbade und verdunstet das weingeistige Filtrat. — Schwach bernsteingelbe, zähe, allmälig krystallinisch erhärtende Masse. Löst sich in Weingeist und Vinäther. Röthet Eisenoxydsalze. Cahours.

* Bistanntrimethyläthyl. $C^4(C^2H^3)^3Sn^2H,H^4 = (C^2H^3)^3(C^4H^5)Sn^2$. (V. 82.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 59.
Trimethyläthylstannäthyl, Cahours.

Tröpfelt man zu gut gekühltem Zinkäthyl vorsichtig Jod-Stannsesquiäthyl und fügt, ehe ersteres völlig verschwunden ist, schwach essigsäurehaltiges Wasser hinzu, um das gebildete Zinkoxyd zu lösen, so scheidet sich ein schweres Oel ab, welches man mit Wasser wäscht, über Chlorcalcium trocknet und rectificirt. — Farbloses Oel von 1,243 spec. Gew. und zwischen 125° und 128° siedend. Dampfdichte (bei 200° bestimmt) 6,715. Riecht ätherisch und etwas stechend. — Jod zersetzt unter Bildung von Jodvinafer und Jod-Stannsesquiäthyl. Cahours.

			Cahours		Maass	Dichte
10 C	60	31,25	31,20	C-Dampf	10	4,1600
14 H	14	7,29	7,40	H-Gas	14	0,9702
2 Sn	118	61,46	—	Sn-Dampf	2	8,1774
$(C^2H^3)^3(C^4H^5)Sn^2$	192	100,00		Bistanntrimethyl-	2	13,3076
				äthyl-Dampf	1	6,6538

* Bistanntriäthylmethyl. $C^4(C^2H^3)(C^4H^5)^2Sn^2H, H^4 = (C^2H^3)(C^4H^5)^3Sn^2$. (V. 82.)

Cahours (1861). *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 60.
Triäthylmethylstannäthyl, Cahours.

Man lässt Jod-Stannsesquiäthyl auf Zinkmethyl einwirken, behandelt das Product mit Essigsäure haltendem Wasser, wäscht das sich ausscheidende Oel, trocknet und rectificirt. — Farblose Flüssigkeit, bei 162—163° siedend und von schwach ätherischem Geruch. — Jod zersetzt in Jodformafer und Jod-Stannsesquiäthyl. Cahours.

			Cahours
14 C	84	38,18	38,23
18 H	18	8,18	8,33
2 Sn	118	53,54	—
$(C^2H^3)(C^4H^5)^3Sn^2$	220	100,00	

Anhang zu den Stannäthylen.

(Löwig's Stannäthyle.)

Löwig (1852). *Mitth. d. Zürich. naturf. Ges.* Oct. 1852; *Ann. Pharm.* 84, 308; *J. pr. Chem.* 57, 385; *Chem. Centr.* 1852, 849, 865, 889; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 243; *N. J. Pharm.* 23, 234; *Chem. Gaz.* 1853, 101, 126, 149, 170.

Die weingeistige Lösung „B" (vergl. Stannäthyl), welche man erhält, wenn man den vinätherischen Auszug des Products der Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodvinafer mit $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ absoluten Weingeists versetzt, den Aether abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen terpentinartigen Gemenge der Zinnbasen abgiesst, scheidet nach 24stündigem Stehen ein gelbes Oel „C", ein Gemenge von Stannäthyl und Acetstannäthyl, aus. Dieses sondert sich in der Ruhe in zwei Schichten, eine untere, schwach röthliche, durch-

sichtige, welche grösstentheils Stannäthyl ist, und eine obere, grünlich-gelbe, dickölige. Wird letztere in Vinäther gelöst und die Lösung mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, so setzt sich eine dicke, wenig gefärbte Masse ab, und auf der Kalilauge schwimmt eine ätherische Lösung von Stannäthyl und Acetstannäthyl. Die abgeschiedene dicke Masse wird in weingeistiger Lösung mit Jod behandelt, worauf zuerst *Jod-Acetstannäthyl* in sternförmig gruppirten Nadeln, später Jod-Stannäthyl in grösseren isolirten Nadeln auskrystallisiren.

Aus der von dem gelben Oel „C“ abgegossenen klaren Flüssigkeit fällt Wasser, welches man tropfenweis und nur so lange zusetzt, bis Silberlösung nicht mehr metallisches Silber, sondern wegen Abwesenheit der freien Radikale reines Jodsilber ausscheidet, ein farbloses Oel „D“, welches man von der darüber stehenden Flüssigkeit „E“ trennt. Die zuerst auf Wasserzusatz sich ausscheidenden Antheile desselben sind fast reines Stannäthyl. Die später gefällten flüchtigeren und dünnflüssigeren Partieen werden mit Jod behandelt. Aus der eingedampften Lösung der entstandenen Jodverbindungen krystallisiren rhombische Tafeln von *Jod-Elaylstannäthyl.* Man trennt die syrupdicke, stark senfölartig riechende Mutterlauge von den Krystallen und destillirt mit Wasser. Die zuerst übergehenden dünnflüssigeren Antheile liefern nach dem Behandeln mit Silberoxyd in weingeistiger Lösung eine Flüssigkeit, welche auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beim Verdunsten stark glänzende, in Weingeist leicht lösliche Säulen von *schwefelsaurem Stannsesquiäthyloxyd* (Methstannäthyloxyd, Löwig) absetzt. Die später übergegangenen Partieen des Destillats geben bei gleicher Behandlung spiessige, in Weingeist schwerer lösliche Krystalle von *schwefelsaurem Aethstannäthyloxyd.*

Die Flüssigkeit „E“ scheidet beim freiwilligen Verdunsten in der Regel zuerst kleine harte Krystalle von *Jod-Methylenstannäthyl* ab, später meistens sternförmig gruppirte Nadeln von *Jod-Acetstannäthyl.* Die nach vollständigem Verdunsten bleibende Masse enthält noch die Jodsalze von Elaylstannäthyl, Stannsesquiäthyl, Aethstannäthyl und Stannäthyl. Löst man in Weingeist und versetzt mit Vinäther und so viel Wasser, dass der Aether wieder abgeschieden wird, so liefert die vinätherische Lösung beim Verdunsten einen öligen Rückstand von Jod-Stannsesquiäthyl und Jod-Aethstannäthyl, in welchem rhombische Tafeln von Jod-Elaylstannäthyl auskrystallisirt sind, während in dem wässrigen Weingeist Jod-Stannäthyl gelöst bleibt. — Einzelne Verbindungen der Löwig'schen Stannäthyle können nach den folgenden Methoden leichter und reiner dargestellt werden:

1. Man versetzt die ursprüngliche vinätherische Lösung des Products der Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodvinafer so lange mit Jod, als dieses noch unter Entfärbung aufgenommen wird, mischt darauf mit Weingeist, destillirt den Aether ab und behandelt die rückständige weingeistige Flüssigkeit mit frisch gefälltem und mit Weingeist ausgewaschenem Silberoxyd. Dadurch werden die gebildeten Jodsalze in die Oxyde verwandelt, von denen nur Stannsesquiäthyloxyd und Aethstannäthyloxyd gelöst bleiben, während die übrigen mit dem Jodsilber niederfallen. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und trennt die beim Verdunsten krystallisirenden schwefelsauren Salze der genannten beiden Oxyde durch Umkrystallisiren aus Weingeist, worin das *schwefelsaure Aethstannäthyloxyd* schwer löslich ist. Das Gemenge von Jodsilber und den übrigen Oxyden wird mit Weingeist zu einem dünnen Brei angerührt und mit starker Salzsäure im schwachen Ueberschuss versetzt. Die durch Filtriren und Auspressen gewonnene Flüssigkeit liefert beim freiwilligen Verdunsten nach einander die Chlorsalze von Methylenstannäthyl, Acetstannäthyl und Elaylstannäthyl.

2. Man behandelt die nach „1“ erhaltene weingeistige Lösung der Jodsalze mit starkem Ammoniak. Die Mehrzahl der hierdurch entstandenen Oxyde wird gefällt. Man löst in Salzsäure und trennt die gebildeten Chlorsalze durch fractionirte Krystallisation. Die gelöst gebliebenen Oxyde des Stannsesquiäthyls und Aethstannäthyls werden durch Schütteln mit Vinäther und Wasser

in ätherische Lösung übergeführt und durch Verwandlung in schwefelsaure Salze getrennt (siehe „1“).

3. Man vermischt die ursprüngliche vinätherische Lösung mit Weingeist und überlässt sie dann in einem weiten Gefässe der freiwilligen Verdunstung. Die Radikale oxydiren sich, die in Weingeist unlöslichen Oxyde scheiden sich aus, während Stannsesquiäthyloxyd und Aethstannäthyloxyd gelöst bleiben. Die weitere Trennung geschieht nach „1“ und „2“.

4. Man versetzt die ursprüngliche vinätherische Lösung mit so viel Weingeist, dass die Radikale sich auszuscheiden beginnen und fügt dann von einer weingeistigen salpetersauren Silberoxyd-Lösung hinzu, bis dadurch keine Fällung mehr hervorgerufen wird. Nachdem man nun den Aether an einem mässig warmen Orte sich hat verflüchtigen lassen, wird filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Vinäther behandelt. Dieser lässt kleine weisse Krystalle ungelöst, deren Auflösung in wässrigem Weingeist beim langsamen Verdunsten erst Krystalle von *salpetersaurem Acetstannäthyloxyd*, dann von salpetersaurem Stannäthyloxyd liefert. Die von den weissen Krystallen getrennte vinätherische Flüssigkeit hinterlässt nach dem Eindunsten eine krystallinische Masse, welche ein Gemenge von salpetersaurem Elaylstannäthyloxyd, salpetersaurem Acetstannäthyloxyd und wenig salpetersaurem Stannäthyloxyd ist, und ein Oel, welches beim Erkalten fest und firnissartig wird und aus salpetersaurem Stannsesquiäthyloxyd und salpetersaurem Aethstannäthyloxyd besteht. Löwig.

* Methylenstannäthyl. $(C^4H^5)^2Sn^2$.

Ist nicht im freien Zustande bekannt.

Methylenstannäthyl-Oxyd. — Wird aus dem Jodsalz durch Ammoniak gefällt. Gleicht dem Stannäthyloxyd.

Jod-Methylenstannäthyl. — Kleine, harte, in Weingeist schwer lösliche Krystalle. — Sind nach Strecker (*Ann. Pharm.* 105, 306; 123, 365) *Stannäthyloxyd-Jodstannäthyl* (s. dieses).

	Löwig's Berechnung:		Löwig, Mittel
8 C	48	15,84	15,00
10 H	10	3,03	3,22
J	127	41,91	41,25
2 Sn	118	39,22	—
$(C^4H^5)^2Sn^2J$	303	100,00	

	Strecker's Berechnung:		Löwig, Mittel
8 C	48	15,4	15,00
10 H	10	3,2	3,22
J	127	40,8	41,25
O	8	2,7	—
2 Sn	118	37,9	—
$(C^4H^5)SnO,(C^4H^5)SnJ$	311	100,0	

Chlor-Methylenstannäthyl. — Glänzende, weisse Blättchen. — Sind nach Strecker (*Ann. Pharm.* 123, 365) Stannäthyloxyd-Chlorstannäthyl.

			Löwig, Mittel
8 C	48	22,69	22,20
10 H	10	4,74	4,96
Cl	35,5	16,78	16,95
2 Sn	118	55,79	—
$(C^4H^5)^2Sn^2Cl$	211,5	100,00	

* Elaylstannäthyl. $(C^4H^5)^4Sn^4$.

Ist ein Bestandtheil des farblosen Oels „D“ (s. oben) und kann durch fractionirte Fällung rein erhalten werden. — Farbloses Oel von 1,410 spec. Gew.

Elaylstannäthyl-Oxyd. — Man fällt das Jodsalz mit Ammoniak oder Kali. Ein Ueberschuss des letzteren löst den entstandenen Niederschlag. — Schneeweisses, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, etwas in Weingeist, besser in Vinäther löslich. — Bildet mit Säuren farblose, in Weingeist und Vinäther lösliche Salze, die aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt werden, wodurch sie sich wesentlich von den Stannäthyloxyd-Salzen unterscheiden.

Salpetersaures Elaylstannäthyloxyd. $(C^4H^5)^4Sn^4O,NO^5$. — Krystallisirt. Hält 22,23 Proc. C, 5,02 H und 13,43 NO^5 (Rechn. 23,14 C, 4,83 H und 13,04 NO^5).

Jod-Elaylstannäthyl. — Rhombische Tafeln oder fettig anzufühlende Schuppen und Nadeln. — Ist nach Strecker (*Ann. Pharm.* 105, 306; 123, 165) ein Stannäthyloxyd-Jodstannäthyl von der Formel $3(C^4H^5)SnO,(C^4H^5)SnJ$ (s. dieses).

	Löwig's Berechnung:		Löwig, Mittel
16 C	96	20,04	19,40
20 H	20	4,18	4,35
J	127	26,51	25,84
4 Sn	236	49,27	49,22
$(C^4H^5)^4Sn^4J$	479	100,00	

	Strecker's Berechnung:		Löwig, Mittel
16 C	96	19,1	19,40
20 H	20	4,0	4,35
J	127	25,2	25,84
3 O	24	4,8	—
4 Sn	236	46,9	49,22
$3(C^4H^5)SnO,(C^4H^5)SnJ$	503	100,0	

Brom-Elaylstannäthyl. — Wenn man das farblose Oel „D“ (s. oben) in weingeistiger Lösung mit Brom sättigt und darauf verdunstet, so scheiden sich im öligen Rückstande Krystalle aus. Die beim Umkrystallisiren aus Vinäther zuletzt anschiessenden Krystalle sind Brom-Elaylstannäthyl.

			Löwig, Mittel
16 C	96	22,22	21,93
20 H	20	4,63	4,67
Br	80	18,52	18,08
4 Sn	236	54,63	—
$(C^4H^5)^4Sn^4Br$	432	100,00	

Chlor-Elaylstannäthyl. — Gleicht der vorhergehenden Verbindung.

* Acetstannäthyl. $(C^4H^5)^3Sn^4$.

Noch nicht rein dargestellt.

Acetstannäthyl-Oxyd. — Wird aus dem Jodsalz durch Ammoniak gefällt. Weisses, amorphes, in wässrigem Kali lösliches Pulver. — Die Salze lösen sich kaum in Wasser, gut in Weingeist.

Salpetersaures Acetstannäthyloxyd. — Man zersetzt das Jodsalz mit salpetersaurem Silberoxyd in weingeistiger Lösung und verdunstet. Kleine, glänzende, ziemlich harte Krystalle, die beim Erhitzen ohne zu verpuffen abbrennen.

			Löwig
12 C	72	18,70	18,32
15 H	15	3,89	4,67
O	8	2,09	—
NO^5	54	14,02	13,67
4 Sn	236	61,30	—
$(C^4H^5)^3Sn^4O,NO^5$	385	100,00	

Jod-Acetstannäthyl. — Sternförmig gruppirte, fast geruchlose Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Vinäther.

			Löwig, Mittel
12 C	72	16,00	15,36
15 H	15	3,33	3,48
J	127	28,22	28,39
4 Sn	236	52,45	51,64
$(C^4H^5)^3Sn^4J$	450	100,00	

Brom-Acetstannäthyl. $(C^4H^5)^3Sn^4Br$. — Kleine Nadeln. Halten 20,50 Proc. Br (Rechn. 19,85 Br).

* Aethstannäthyl. $(C^4H^5)^5Sn^4$.

Befindet sich unter den zuletzt gefällten Antheilen des farblosen Oels D (s. oben). Um es darzustellen, kann man auch das Jod-, Brom- oder Chlorsalz mit Natrium behandeln und das Product mit Vinäther ausziehen, der das Radikal löst und beim Verdunsten hinterlässt.

Aethstannäthyl-Oxydhydrat. $(C^4H^5)^5Sn^4O,HO$. — Man verdampft das mit Barytwasser versetzte schwefelsaure Salz zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus und verdunstet unter einer Glocke über Schwefelsäure. — Warzenförmige Drusen. Bläut geröthetes Lackmus, schmeckt ätzend scharf. — Löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Zieht Kohlensäure an. Scheidet Ammoniak und viele Metalloxyde aus ihren Verbindungen aus. Bildet mit den Säuren krystallisirbare, in Weingeist lösliche Salze. Hält 28 Proc. C und 6,41 H (Rechn. 30,26 C und 6,30 H).

Schwefelsaures Aethstannäthyloxyd. — Kleine, an der Luft rasch undurchsichtig werdende Krystallnadeln, die sich fast gar nicht in Wasser und in Weingeist ziemlich schwer lösen.

			Löwig, Mittel
20 C	120	27,97	27,32
25 H	25	5,82	5,91
O	8	1,86	—
SO^3	40	9,32	9,09
4 Sn	236	55,03	—
$(C^4H^5)^5Sn^4O, SO^3$	429	100,00	

Salpetersaures Aethstannäthyloxyd. — Gleicht dem vorhergehenden Salz.

Jod-Aethstannäthyl. — Farbloses dickes Oel von 1,724 spec. Gew. und durchdringendem senfölartigem Geruch. Wenig löslich in Wasser, aber mit Weingeist und Vinäther mischbar.

			Löwig, Mittel
20 C	120	23,62	23,34
25 H	25	4,90	5,14
J	127	25,02	26,02
4 Sn	236	46,46	—
$(C^4H^5)^5Sn^4J$	508	100,00	

Brom-Aethstannäthyl. $(C^4H^5)^5Sn^4Br$. — Etwas dünnflüssiger als das Jodsalz. Spec. Gew. 1,48. Hält 17,40 Proc. Br (Rechn. 17,38 Br).

Chlor-Aethstannäthyl. $(C^4H^5)^5Sn^4Cl$. — Gleicht dem Bromsalz. Spec. Gew. 1,30. Hält 8,14 Proc. Cl (Rechn. 8,52 Cl).

Strecker (*Ann. Pharm.* 105, 306) vermuthet, dass die hier als Verbindungen des Aethstannäthyls beschriebenen Körper Doppelverbindungen von Stannäthyl- und Stannsesquiäthylverbindungen sind.

Bleikern C^4PbH^5.

* Bleibiäthyl. $C^4(C^4H^5)PbH^4, H = (C^4H^5)^2Pb$. (V. 82.)

Buckton (1858). *N. Phil. Mag. J.* 17, 212; *Chem. Gaz.* 1858, 418; *Ann. Pharm.* 109, 218; *J. pr. Chem.* 76, 362; *Chim. pure* 1, 134. — *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 685; *N. Phil. Mag. J.* 18, 382; *Ann. Pharm.* 112, 220; *J. pr. Chem.* 79, 107; *Chem. Centr.* 1859, 820; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 497.

Cahours. *N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257; *Ann. Pharm.* 122, 48.

Bleidiäthylid, Buckton. *Diplumbäthyl* = $(C^4H^5)^4Pb^2$, Cahours.

Bildung. Bei Behandlung von Zinkäthyl mit Chlorblei. $2(C^4H^5)Zn + 2PbCl = (C^4H^5)^2Pb + Pb + 2ZnCl$. Buckton.

Darstellung. Man versetzt Zinkäthyl mit überschüssigem trocknem Chlorblei, mischt innig mittelst eines Glasstabes und erwärmt mässig. Die nach beendigter Einwirkung vom ausgeschiedenen metallischen Blei abgehobene Flüssigkeit ist wahrscheinlich eine Verbindung von Bleibiäthyl mit Zinkäthyl, jedoch lässt sich der grössere Theil des letzteren bei 140—150° abdestilliren. Die rückständige Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von salzsäurehaltigem Wasser ein farbloses Oel aus, welches man im Vacuum oder doch im luftverdünnten Raume rectificirt. Unter 7,5 Zoll Druck geht bei 152° reines Bleibiäthyl über. Buckton.

Eigenschaften. Klare, farblose Flüssigkeit von 1,62 spec. Gew. Kocht etwas über 200°, jedoch nicht unzersetzt. Buckton.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich bei stärkerem *Erhitzen* unter Ausscheidung von metallischem Blei. Buckton. — 2. Entzündet sich leicht und brennt mit orangefarbener, blassgrün gesäumter Flamme unter Entwicklung von Bleioxyddämpfen. Buckton. — 3. Beim Behandeln mit *Jod* entsteht Jod-Bleisesquiäthyl. Cahours. — 4. Beim Erhitzen mit concentrirter *Salzsäure* entweicht Aethylwasserstoff unter Bildung von Chlor-Bleisesquiäthyl. $2(C^4H^5)^2Pb + HCl = C^4H^6 + (C^4H^5)^3Pb^2Cl$. Cahours.

Verbindungen. Mischt sich mit *Vinäther.*

Bleikern $C^4Pb^2H^4$.

* Bleisesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Pb^2H^2, H^3 = (C^4H^5)^3Pb^2$. (V. 82.)

Löwig (1853). *J. pr. Chem.* 60, 304; *Ann. Pharm.* 88, 318; *Chem. Centr.* 1854, 200.

Klippel. *J. pr. Chem.* 81, 287; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1861, 147; *Chem. Centr.* 1861, 135.

Methplumbäthyl, Löwig. *Bleisesquiäthylid. Bleiäthyl.*

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von Jodvinafer auf Bleinatrium. Löwig. — Behandelt man Jodvinafer mit einer Legirung von

1 Th. Natrium und 6 Th. Blei und zieht das Product mit Vinäther aus, so hinterlässt die ätherische Lösung, wenn man sie bei Luftabschluss verdunstet, ein Gemenge von Bleiäthylen, unter denen Bleisesquiäthyl den Hauptbestandtheil ausmacht. Löwig. — Man durchfeuchtet eine durch Zusammenschmelzen im hessischen Tiegel bereitete fein gepulverte und mit etwas trocknem Sand vermischte Legirung von 3 Th. Blei und 1 Th. Natrium (entsprechend der Formel Pb^2Na^3) in einem mit einem Kühlrohr verbundenen Kölbchen mit Jodvinafer. Der in Folge der Selbsterhitzung zum Theil überdestillirende Jodvinafer wird so lange zurückgegossen, als noch Einwirkung stattfindet. Zuletzt destillirt man den Ueberschuss desselben ab und schüttelt den Kolbeninhalt mit Vinäther. Versetzt man den ätherischen Auszug mit etwas Wasser und destillirt dann den Aether ab, so scheidet sich Bleisesquiäthyl aus. Klippel.

Dünnflüssiges, gelbliches Oel von 1,471 spec. Gew. bei 10°. Destillirt nicht unzersetzt, lässt sich aber mit Aetherdämpfen verflüchtigen. — Löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, aber leicht in Vinäther. — Zersetzt sich im Lichte, sowie bei längerem Kochen mit Wasser unter Ausscheidung von metallischem Blei. Löwig.

* Bleisesquiäthyloxyd. $C^4(C^4H^5)^2Pb^2H^2, H^3O = (C^4H^5)^3Pb^2O$. (V. 82.)

Löwig (1853). *J. pr. Chem.* 60, 304; *Ann. Pharm.* 88, 318; *Chem. Centr.* 1854, 200.

Klippel. *J. pr. Chem.* 81, 287; *Chem. Centr.* 1861, 135; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1861, 147.

Methplumbäthyloxyd, Löwig. *Bleiäthyloxyd.*

Bleisesquiäthyloxydhydrat. $(C^4H^5)^3Pb^2O, HO$. — Wenn man den weingeistigen Auszug des Products der Einwirkung von Jodvinafer auf Bleinatrium so lange mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis kein metallisches Silber mehr gefällt wird, darauf das Filtrat mit Kalilauge schüttelt und mit Vinäther und der zur Wiederabscheidung des Aethers erforderlichen Wassermenge versetzt, so hinterlässt die abgehobene Aetherschicht beim Verdunsten Bleisesquiäthyloxydhydrat als dickes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Löwig. — Trägt man in eine vinätherische Lösung von Bleisesquiäthyl Jod ein, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet und schüttelt sofort mit frisch gefälltem Silberoxyd, so scheidet das Filtrat, wenn man nach Zusatz von Wasser den Aether abdestillirt, ölförmiges Beisesquiäthyloxydhydrat ab. Klippel. — Destillirt man Chlor-Bleisesquiäthyl mit festem Kalihydrat, so geht Bleisesquiäthyloxydhydrat als Oel über, welches beim Erkalten zu einer Masse sich durchkreuzender Nadeln erstarrt. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* 62, 257).

Krystallinische Masse, welche beim Erwärmen unter Verbreitung weisser, heftig zum Niessen reizender Dämpfe sich verflüchtigt, geröthetes Lackmus stark bläut und ätzend scharf schmeckt. — Löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Vinäther. Löwig. Treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt die Oxyde des

Alumiums, Zinks, Eisens, Kupfers und Silbers aus ihren Salzlösungen; sein Ueberschuss löst Thonerde und Zinkoxyd.

Kohlensaures Bleisesquiäthyloxyd. — Bildet sich beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Lösung des Oxydhydrats an der Luft oder rascher beim Behandeln derselben mit Kohlensäure. Löwig. Klippel. — Kleine, harte, glänzende Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist und Vinäther. Löwig.

			Löwig, Mittel
13 C	78	24,00	23,66
15 H	15	4,62	4,87
3 O	24	7,38	—
2 Pb	208	64,00	63,80
$(C^4H^5)^3Pb^2O,CO^2$	325	100,00	

Phosphorsaures Bleisesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Pb^2O, 2HO,PO^5$. — Man behandelt das Oxydhydrat oder das kohlensaure Salz mit Phosphorsäure. — Sternförmig gruppirte Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther. Klippel.

Schwefelsaures Bleisesquiäthyloxyd. — Verdünnte Schwefelsäure fällt aus der weingeistigen Lösung des Oxydhydrats einen blendend weissen Niederschlag, welchen man mit Weingeist und Vinäther wäscht und aus Salzsäure oder Schwefelsäure haltendem Weingeist umkrystallisirt. Grosse, harte, glänzende, oktaëdrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, absolutem Weingeist und Vinäther. Löwig.

			Löwig, Mittel
12 C	72	20,90	20,32
15 H	15	4,30	4,54
O	8	2,54	—
SO^3	40	11,66	11,70
2 Pb	208	60,60	60,85
$(C^4H^5)^3Pb^2O, SO^3$	343	100,00	

Salpetersaures Bleisesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Pb^2O, NO^5$. — Bildet sich bei Behandlung von weingeistigem oder vinätherischem Bleisesquiäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd unter Ausscheidung von metallischem Silber. Löwig. Klippel. — Dickes, farbloses Oel, welches allmälig zu einer fettig anzufühlenden Krystallmasse erstarrt. Riecht butterartig und schmeckt brennend. — Löst sich leicht in Weingeist und Vinäther. Die weingeistige Lösung scheidet bei längerem Erwärmen etwas salpetersaures Blei ab. Beim Erhitzen des trocknen Salzes findet schwache Verpuffung Statt. Hält 14,65—14,89 Proc. NO^5 (Rechn. 15,13 NO^5). Löwig.

Ameisensaures Bleisesquiäthyloxyd. — Nadeln. Löslich in Wasser, Weingeist und Vinäther. Hält 60,80 Proc. Pb (Rechn. 60,06 Proc. Pb). Klippel.

Essigsaures Bleisesquiäthyloxyd. — Ebenso. Hält 58,54 Proc. Pb (Rechn. 58,64 Pb). Klippel.

Oxalsaures Bleisesquiäthyloxyd. $(C^4H^5)^3Pb^2O, C^4O^6 + 2 Aq$. — Krystallschuppen. Hält 59,3 Proc. Pb (Rechn. 59,8 Pb). Klippel.

* Jod-Bleisesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Pb^2H^2,H^3J = (C^4H^5)^3Pb^2J$. (V. 82.)

Löwig. *J. pr. Chem.* 60, 304.
Klippel. *J. pr. Chem.* 81, 287.

Jod-Methplumbäthyl, Löwig.

Kann nur in vinätherischer Lösung erhalten werden, wenn man zu der mit freier Schwefelsäure versetzten weingeistigen Lösung von schwefelsaurem Bleisesquiäthyloxyd Jodkalium fügt und darauf mit Vinäther und Wasser schüttelt, Löwig, oder wenn man in vinätherisches Bleisesquiäthyl Jod bis zur beginnenden Färbung einträgt, Klippel. — Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich Jodblei ab, und es hinterbleibt eine farblose, dünnflüssige, höchst stechend riechende Flüssigkeit, welche 25,11 Proc. C, 5,70 H, 34,16 J und 36,58 Pb hält (Rechn. für $(C^5H^5)^{12}Pb^4J^3$: 25,02 C, 5,24 H, 33,34 J und 36,40 Pb). Löwig.

* Brom-Bleisesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Pb^2H^2, H^3Br = (C^4H^5)^3Pb^2Br$. (V. 82.)

Löwig (1853). *J. pr. Chem.* 60, 304; *Ann. Pharm.* 88, 318.

Brom-Methplumbäthyl, Löwig.

Man versetzt eine Lösung von schwefelsaurem Bleisesquiäthyloxyd in schwefelsäurehaltigem Weingeist mit weingeistigem Bromkalium und schüttelt dann mit Vinäther und der zur Wiederabscheidung desselben erforderlichen Menge Wasser. Aus der abgehobenen Aetherschicht krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten lange Nadeln. Halten 20,98—21,23 Proc. Br (Rechn. 21,33 Br). Löwig.

* Chlor-Bleisesquiäthyl. $C^4(C^4H^5)^2Pb^2H^2,H^3Cl = (C^4H^5)^3Pb^2Cl$. (V. 82.)

Löwig (1853). *J. pr. Chem.* 60, 304; *Ann. Pharm.* 88, 318.

Chlor-Methplumbäthyl, Löwig.

Wird wie das Bromsalz durch Behandeln einer Auflösung von schwefelsaurem Bleisesquiäthyloxyd in salzsäurehaltigem Weingeist mit Chlorbaryum erhalten. Die vinätherische Lösung liefert beim Verdunsten lange, glänzende Nadeln, die bei gelindem Erwärmen stark nach Senföl riechen, bei stärkerem Erhitzen schwach verpuffen. Leicht löslich in Weingeist und Vinäther. Löwig.

			Löwig, Mittel
12 C	72	21,78	21,55
15 H	15	4,56	4,78
Cl	35,5	10,73	—
2 Pb	208	62,93	62,70
$(C^4H^5)^3Pb^2Cl$	330,5	100,00	

Chlorquecksilber-Chlor-Bleisesquiäthyl. $(C^4H^5)^3Pb^2Cl, 2HgCl$. — Krystallisirt aus der heissen weingeistigen Mischung der Bestandtheile in weissen, perlglänzenden Schuppen. Hält 17,8 Proc. Pb (Rechn. 17,72 Pb). Klippel.

Chlorplatin-Chlor-Bleisesquiäthyl. $(C^4H^5)^3Pb^2Cl, PtCl^2$. — Kupferrothe Krystalle. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Vinäther. Hält 21,14 Proc. Cl (Rechn. 21,32 Cl). Klippel.

* Cyan-Bleisesquiäthyl. $(C^4H^5)^3Pb^2,C^2N$? (V. 82.)

Klippel (1860). *J. pr. Chem.* 81, 287; *Chem. Centr.* 1861, 135.

Cyan-Methplumbäthyl.

Erhitzt man Cyankalium in weingeistiger Lösung mit Chlor-Bleisesquiäthyl längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine blutrothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser einen weissen Niederschlag ausscheidet. Dieser krystallisirt aus vinätherischer Lösung in Prismen, die beim Erhitzen im Röhrchen schmelzen und sich mit Feuererscheinung unter Abscheidung von metallischem Blei und Entwicklung entzündlicher Dämpfe zersetzen. Hält 64,41 Proc. Pb (Rechn. 64,70 Pb). KLIPPEL.

Schwefelcyan-Bleisesquiäthyl. $(C^4H^5)^3Pb^2,C^2NS^2$? (V. 82.)

KLIPPEL (1860). *J. pr. Chem.* 81, 287.

Schwefelcyan-Methplumbäthyl.

Entsteht beim Erhitzen von weingeistigem Chlor-Bleisesquiäthyl mit frisch gefälltem Schwefelcyansilber im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Krystallisirt aus Vinäther dem Schwefelcyankalium ähnlich. Löst sich leicht in Weingeist und Vinäther. Hält 9,07 Proc. S und 58,9 Pb (Rechn. 9,09 S und 58,8 Pb). KLIPPEL.

Quecksilberkern C^4HgH^5.

* Mercuräthyl. $C^4HgH^5 = (C^4H^5)Hg$. (V. 82.)

BUCKTON (1858). *Chem. Gaz.* 1858, 117; *Ann. Pharm.* 108, 103. — *Chem. Gaz.* 1858, 415; *N. Phil. Mag. J.* 17, 212; *Ann. Pharm.* 109, 218; *J. pr. Chem.* 76, 362; *Chim. pure* 1, 134. — *Chem. Gaz.* 1859, 276; *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 685; *Ann. Pharm.* 112, 220; *J. pr. Chem.* 79, 107; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 497. — *N. Chem. Soc. J.* 1, 17; *Chem. Centr.* 1863, 852.

Quecksilberäthylid, BUCKTON.

Bildung und Darstellung. 1. Beim Destilliren von Jod-Bimercuräthyl mit Cyankalium (vergl. Mercurmethyl) wird nur wenig Mercuräthyl erhalten, da der grösste Theil desselben sich bei der hohen Temperatur zersetzt. BUCKTON. — 2. Man mischt Zinkäthyl mit sorgfältig getrocknetem Einfach-Chlorquecksilber in einer erkälteten Retorte, destillirt nach beendigter Einwirkung, behandelt das Destillat, um etwas beigemengtes Zinkäthyl zu beseitigen, mit salzsäurehaltigem Wasser und rectificirt über Chlorcalcium. $C^4H^5Zn + HgCl = C^4H^5Hg + ZnCl$. Bei Anwendung von überschüssigem Einfach-Chlorquecksilber entsteht Chlor-Bimercuräthyl. — Statt des Einfach-Chlorquecksilbers kann auch Halb-Chlorquecksilber ($C^4H^5Zn + Hg^2Cl = C^4H^5Hg + ZnCl + Hg$) und sehr vortheilhaft auch Jod-Bimercuräthyl ($C^4H^5Zn + C^4H^5Hg^2J = 2\,C^4H^5Hg + ZnJ$) angewandt werden. BUCKTON. — 3. Bei Behandlung eines Gemisches von 10 Th. Jodvinafer und 1 Th. Essigvinester mit Natriumamalgam. $C^4H^5J + Na + Hg = (C^4H^5)Hg + NaJ$. FRANKLAND und DUPPA (*Ann. Pharm.* 130, 109). Man verfährt ebenso wie bei der entsprechenden Darstellung des Mercurmethyls (s. dieses). Die Wirkung des Essigvinesters ist nicht aufgeklärt; er bleibt bei dem Vorgang unverändert.

Eigenschaften. Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit von 2,444 spec. Gew. und zwischen 158—160° siedend. Dampfdichte 9,97. BUCKTON.

			Maass	Dichte
4 C	24	C-Dampf	4	1,6640
5 H	5	H-Gas	5	0,3465
Hg	100	Hg-Dampf	1	6,9333
C^4H^5Hg	129	Mercuräthyl-Dampf	1	8,9438

Zersetzungen. 1. Lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von Quecksilberdämpfen. — 2. Bei Behandlung mit heisser concentrirter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* entsteht Bimercuräthylsalz unter Entwicklung von Aethylwasserstoff. — 3. Im *Chlorgase* erfolgt Entzündung und vollständige Zersetzung. — 4. Bei vorsichtigem Mischen mit *Jod* oder *Brom* unter Wasser entsteht Jod- oder Bromvinafer neben Jod- oder Brom-Bimercuräthyl. — 5. Bei Einwirkung von *Natrium* scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden graues schwammiges Quecksilber ab. Zugleich entsteht eine lose Verbindung von Natriumäthyl und Mercuräthyl, welche sich leicht von selbst entzündet, schon durch geringfügige Einwirkungen explodirt und bei gelindem Erwärmen ein Gemenge von Sumpfgas und ölbildendem Gase entwickelt. BUCKTON. — 6. Durch 36-stündiges Digeriren mit metallischem *Zink* bei 100° wird Mercuräthyl unter Abscheidung von metallischem Quecksilber vollständig in Zinkäthyl verwandelt. *Kadmium* wirkt nur langsam und unvollständig ein, ebenso *Wismuth*; jedoch entsteht in beiden Fällen eine gewisse Menge von Kadmiumäthyl oder Wismuthäthyl. *Eisen*, *Kupfer*, *Silber* und *Gold* zersetzen zwar bei 150° das Mercuräthyl mehr oder weniger vollständig unter Abscheidung von Quecksilber und Entwicklung entzündlicher Gase, aber bilden keine neue organische Metallverbindungen. FRANKLAND und DUPPA (*Ann. Pharm.* 130, 120). — 7. *Dreifach-Chlorantimon* zersetzt Mercuräthyl unter Bildung von Triäthylstibin und Chlor-Bimercuräthyl. $6(C^4H^5)Hg + SbCl^3 = 3[(C^4H^5)Hg^2Cl) + (C^4H^5)^3Sb$. BUCKTON. — 8. Bei Behandlung mit *Zweifach-Chlorzinn* entstehen Chlor-Bimercuräthyl und Chlor-Stannsesquiäthyl. $6[(C^4H^5)Hg] + 2SnCl^2 = 3[(C^4H^5)Hg^2Cl] + (C^4H^5)^3Sn^2Cl$. BUCKTON.

Quecksilberkern $C^4Hg^2H^4$.

* Bimercuräthyl-Oxyd. $C^4Hg^2H^4,HO = (C^4H^5)Hg^2O$. (V, 82.)

DÜNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371; *Chem. Centr.* 1854, 465; *Chem. Gaz.* 1854, 261, 292.

STRECKER (1854). *Ann. Pharm.* 92, 57; *J. pr. Chem.* 62, 444; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 343; *Compt. rend.* 39, 57; *N. Phil. Mag. J.* 8, 238.

Quecksilberäthyloxyd, DÜNHAUPT. *Hydrargyräthyloxyd,* STRECKER. *Quecksilbermethylüroxyd.*

Bimercuräthyloxyd-Hydrat. $(C^4H^5)Hg^2O,HO$. — Man schüttelt eine kochend heisse weingeistige Lösung von Chlor-Bimercuräthyl mit frisch gefälltem und mit Weingeist ausgewaschenem Silberoxyd und verdunstet das Filtrat, anfangs auf dem Wasserbade, zuletzt im Vacuum. DÜNHAUPT.

Fast farbloses Oel von stark ätzendem Geschmack. Bläut geröthetes Lackmus. — Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Scheidet Ammoniak, Thonerde und Zinkoxyd aus ihren Salzen aus, aber nicht Magnesia. Fällt Kupfervitriol grünlich grau, Anderthalb-Chloreisen hellgelb und flockig, Einfach-Chlorzinn weiss und voluminös, Dreifach-Chlorgold gelb. Der mit Zweifach-Chlorplatin entstehende gelblich-weisse Niederschlag löst sich beim Erwärmen und krystallisirt aus der Lösung in Blättchen. DÜNHAUPT.

Phosphorsaures Bimercuräthyloxyd. — Man digerirt phosphorsaures Silberoxyd mit Chlor-Bimercuräthyl und schwachem Weingeist, concentrirt das Filtrat in gelinder Wärme, behandelt die zurückbleibende syrupdicke Flüssigkeit mit Wasser und verdunstet die erhaltene Lösung im Vacuum. — Fast farblose, durchscheinende, zähe Masse. DÜNHAUPT.

Schwefelsaures Bimercuräthyloxyd. — Weingeistiges Chlor-Bimercuräthyl wird mit fein gepulvertem schwefelsaurem Silberoxyd geschüttelt, dann filtrirt und verdunstet. — Silberglänzende Blättchen. DÜNHAUPT.

			DÜNHAUPT
4 C	24	8,66	8,88
5 H	5	1,81	1,90
O	8	2,89	—
SO^3	40	14,44	14,40
2 Hg	200	72,20	71,43
$(C^4H^5)Hg^2O,SO^3$	277	100,00	

Salpetersaures Bimercuräthyloxyd. — Man versetzt weingeistiges Jod-Bimercuräthyl mit salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt vom ausgeschiedenen Jodsilber ab und verdunstet im Vacuum, STRECKER, oder sättigt das Hydrat mit Salpetersäure und verdunstet auf dem Wasserbade, DÜNHAUPT. — Wasserhelle Prismen. STRECKER. Oelige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten talgartig erstarrt. DÜNHAUPT. — Entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt unter schwachem Verpuffen. DÜNHAUPT. — Löst sich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Weingeist. STRECKER.

			DÜNHAUPT
4 C	24	8,23	8,44
5 H	5	1,74	1,84
O	8	2,75	—
NO^5	54	18,55	18,80
2 Hg	200	68,73	—
$(C^4H^5)Hg^2O,NO^5$	291	100,00	

* Schwefel-Bimercuräthyl. $C^4Hg^2H^4,HS = (C^4H^5)Hg^2S$. (V. 82.)

DÜNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371.

Schwefelquecksilberäthyl, DÜNHAUPT.

Versetzt man weingeistiges Chlor-Bimercuräthyl mit Hydrothion-Ammoniak, so entsteht ein pulvriger gelblich-weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels, sowie in Weingeist und Vinäther leicht löslicher Niederschlag, der aus Vinäther krystallisirt erhalten werden kann. Die weingeistige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber.

			DÜNHAUPT
4 C	24	9,79	8,95
5 H	5	2,05	1,96
S	16	6,53	6,10
2 Hg	200	81,63	81,05
$(C^4H^5)Hg^2S$	245	100,00	

* Jod-Bimercuräthyl. $C^4Hg^2H^4,HJ = (C^4H^5)Hg^2J$. (V, 82.)

STRECKER (1854). *Ann. Pharm.* 92, 57; *Compt. rend.* 39, 57; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 343; *J. pr. Chem.* 62, 444; *N. Phil. Mag. J.* 8, 238.

DÜRNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371.

Jod-Hydrargyräthyl, STRECKER. *Jod-Quecksilberäthyl,* DÜNHAUPT.

Bildung und Darstellung. 1. Man überlässt ein Gemenge von Jodvinafer und metallischem Quecksilber der Einwirkung des zerstreuten Tageslichts und krystallisirt die allmälig entstehende Krystallmasse aus Vinätherweingeist um. STRECKER. — 2. Wenn man in eine erwärmte weingeistige Lösung von Bimercuräthyloxydhydrat so lange Jod einträgt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, so scheiden sich weisse Blättchen von Jod-Bimercuräthyl aus. DÜNHAUPT.

Eigenschaften. Farblose, dünne, irisirende Blättchen von unangenehmen Geruch. Sublimiren schon bei 100°, schmelzen aber erst in höherer Temperatur und verdampfen unzersetzt. STRECKER. DÜNHAUPT.

			STRECKER	DÜNHAUPT
4 C	24	6,7	6,9	—
5 H	5	1,4	1,8	—
J	127	35,7	36,2	36,18
2 Hg	200	56,2	—	—
$(C^4H^5)Hg^2J$	356	100,0		

Färbt sich im direkten Sonnenlichte erst gelb, dann roth und verwandelt sich in Jodquecksilber. Kali und Ammoniak zersetzen nicht. STRECKER.

Löst sich kaum in *Wasser*, schwer in *Weingeist* und *Vinäther.* STRECKER.

* Brom-Bimercuräthyl. $C^4Hg^2H^4,HBr = (C^4H^5)Hg^2Br$. (V, 82.)

DÜNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371.
Bromquecksilberäthyl.

Bildet sich neben bromsaurem Bimercuräthyloxyd beim Versetzen von weingeistigem Bimercuräthyloxydhydrat mit Brom, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und wird auch erhalten, wenn man in eine warme weingeistige Lösung von Wismuthäthyl im dünnen Strahl eine gleichfalls erwärmte verdünnte weingeistige Lösung von Einfach-Bromquecksilber eingiesst. Die im letztern Falle anfangs entstehende Fällung löst sich beim Erhitzen und aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisiren silberglänzende Blättchen. Halten 25,84 Proc. Br. (Rechn. 25,89 Br.) DÜNHAUPT.

* Chlor-Bimercuräthyl. $C^4Hg^2H^4,HCl = (C^4H^5)Hg^2Cl$. (V, 82.)

STRECKER (1854). *Ann. Pharm.* 92, 57; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 343.
DÜNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371.
Chlor-Hydrargyräthyl, STRECKER. *Chlorquecksilberäthyl,* DÜNHAUPT.

Scheidet sich aus wässrigem salpetersaurem Bimercuräthyloxyd auf Zusatz von Salzsäure oder Kochsalz in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. STRECKER. Versetzt man erwärmtes weingeistiges Wismuthäthyl mit einer warmen verdünnten weingeistigen Lösung von Einfach-Chlorquecksilber und löst den anfangs entstehenden Niederschlag durch Erwärmen, so krystallisiren beim Erkalten silberglänzende Blättchen. DÜNHAUPT.

Sublimirt schon bei 40° zu dünnen Blättchen. Schmilzt auf dem Wasserbade zu einem klaren Oel und verdampft unzersetzt. Löst sich fast gar nicht in Wasser, schwer in kaltem, reichlich in kochendem Weingeist, wenig in Vinäther. DÜNHAUPT.

			DÜNHAUPT	STRECKER
4 C	24	9,06	9,12	—
5 H	5	1,90	1,84	—
Cl	35,5	13,41	13,67	13,40
2 Hg	200	75,63	76,23	—
$(C^4H^5)Hg^2Cl$	264,5	100,00		

* Cyan-Bimercuräthyl. $(C^4H^5)Hg^2,C^2N$? (V, 82.)

DÜNHAUPT (1854). *J. pr. Chem.* 61, 399; *Ann. Pharm.* 92, 371.
Cyanquecksilberäthyl.

Scheidet sich aus einer mit starker Blausäure gesättigten weingeistigen Lösung von Bimercuräthyloxydhydrat krystallinisch aus. — Sehr flüchtig und beim Erwärmen einen unangenehmen, die Athmungsorgane stark reizenden Geruch verbreitend. Leicht löslich in Weingeist und Vinäther. DÜNHAUPT.

(Der vorstehende Theil der Supplemente ist von A. Husemann, der nachfolgende von K. Kraut bearbeitet.)

Anhang zu den Verbindungen mit 4 At. Kohlenstoff.

Producte aus Essigestern durch Natrium, oder durch Natrium und Jodformafer oder Jodvinafer entstehend.

GEUTHER. Vorläuf. Mitth. über Einwirkung von Natrium auf Essigvinester, von Jodformafer und Jodvinafer auf Natracetonkohlenvinester: *Götting. Anzeigen* 1863, 281; *N. Br. Arch.* 116, 97; *Chem. Centr.* 1864, 230; *Lieb. Kopp* 1863, 323. — Ausführlich (mit Bemerk. gegen FRANKLAND u. DUPPA), auch über Dehydracetsäure: *Jenaer Zeitschr.* 2, 387; *N. Br. Arch.* 125, 29 und 201; *Krit. Zeitschr.* 9, 5; *Lieb. Kopp* 1865, 302. — Gegen FRANKLAND u. DUPPA: *N. Br. Arch.* 129, 37; *Krit. Zeitschr.* 9, 438.

FRANKLAND u. DUPPA. Vorl. Anzeige über Aethylessigs. und Biäthylessigs.: *Ann. Pharm.* 135, 217; *Chem. Centr.* 1865, 589; *Compt. rend.* 60, 853; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 209. — Ausführl. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 14, 198 und 458; 15, 37; *Ann. Pharm.* 138, 204 und 328; *Krit. Zeitschr.* 8, 395 und 9, 270; *Lieb. Kopp* 1865, 304.

Bemerkungen von BUTLEROW gegen FRANKLAND u. DUPPA: *Krit. Zeitschr.* 8, 632 u. 633; FRANKLAND und DUPPA's Entgegnung: *Krit. Zeitschr.* 9, 120.

Lässt man Natrium auf Essigvinester oder Essigformester einwirken und behandelt das erzeugte Product mit Jodvinafer oder Jodformafer, so werden, je nachdem man *entweder* das bei der ersten Einwirkung von Natrium erzeugte Aethernatron abtrennt und die ausserdem gebildete Natriumverbindung für sich der Wirkung des Jodafers unterwirft, GEUTHER, BRANDES, *oder* das ganze Rohproduct mit dem Jodafer zusammenbringt, FRANKLAND u. DUPPA, die folgenden Verbindungen erhalten, welchen GEUTHER (und BRANDES) einerseits, FRANKLAND u. DUPPA andererseits verschiedene Namen beilegen, ihren abweichenden Ansichten über Bildungsweise und Constitution dieser Verbindungen entsprechend.

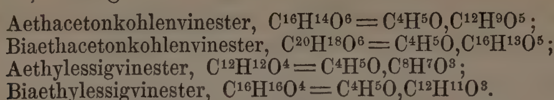
1. Aus Natrium und Essigformester entstehen Formäthernatron und methylbiacetsaures Natron = $C^{10}H^7NaO^6$, welches letztere für sich mit Jodformafer zusammengebracht Methylbiacetformester = $C^2H^3O,C^{10}H^7O^5$, mit Jodvinafer Methylbiacetvinester = $C^4H^5O,C^{10}H^7O^5$, bildet. BRANDES u. GEUTHER.

2. Aus Natrium und Essigvinester entstehen Aethernatron und äthylbiacetsaures Natron = $C^{12}H^9NaO^6$, welches letztere für sich mit Jodformafer zusammengebracht, Aethylbiacetformester, = $C^2H^3O,C^{12}H^9O^5$ mit Jodvinafer Aethylbiacetvinester = $C^4H^5O, C^{12}H^9O^5$ bildet. GEUTHER.

3. Wird, ohne dass vorher die Abscheidung des Aethernatrons vorgenommen ist, das aus der Einwirkung von Natrium auf Essigvinester hervorgehende Product mit Jodformafer behandelt, so entstehen 3 verschiedene Producte, nämlich:

Methacetonkohlenvinester, $C^{14}H^{12}O^6 = C^4H^5O,C^{10}H^7O^5$;
Bimethacetonkohlenvinester, $C^{16}H^{14}O^6 = C^4H^5O,C^{12}H^9O^5$;
Bimethylessigsäure (oder -Vinester), $C^8H^8O^4 = C^8H^8,O^4$.

4. Jodvinafer statt des Jodformafers in gleicher Weise angewandt, erzeugt:



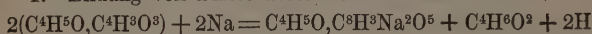
Aethacetonkohlenvinester, $C^{16}H^{14}O^{6} = C^{4}H^{5}O, C^{12}H^{9}O^{5}$;
Biaethacetonkohlenvinester, $C^{20}H^{18}O^{6} = C^{4}H^{5}O, C^{16}H^{13}O^{5}$;
Aethylessigvinester, $C^{12}H^{12}O^{4} = C^{4}H^{5}O, C^{8}H^{7}O^{3}$;
Biaethylessigvinester, $C^{16}H^{16}O^{4} = C^{4}H^{5}O, C^{12}H^{11}O^{3}$.

So nach Frankland u. Duppa.

Diese Vorgänge werden von Geuther und Frankland u. Duppa in verschiedener Weise aufgefasst.

Nach Fr. u. D. bildet Natrium aus Essigvinester 4 Natrium-Verbindungen, deren jede bei ihrer Umsetzung Jodnatrium, mit Jodvinafer Aethyl-, mit Jodformafer Methylverbindungen erzeugt, aber in beiden Fällen solche, welche das Aethyl des Essigvinesters noch in esterartiger Verbindung halten.

1. Bildung von Bimethacetonkohlenvinester:



$$2(C^{4}H^{5}O, C^{4}H^{3}O^{3}) + 2Na = C^{4}H^{5}O, C^{8}H^{3}Na^{2}O^{5} + C^{4}H^{6}O^{2} + 2H$$

und



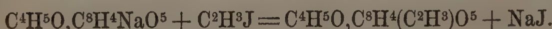
$$C^{4}H^{5}O, C^{8}H^{3}Na^{2}O^{5} + 2C^{2}H^{3}J = C^{4}H^{5}O, C^{8}H^{3}(2C^{2}H^{3})O^{5} + 2NaJ.$$

2. Bildung von Methacetonkohlenvinester:



$$2(C^{4}H^{5}O, C^{4}H^{3}O^{3}) + Na = C^{4}H^{5}O, C^{8}H^{4}NaO^{5} + C^{4}H^{6}O^{2} + H$$

und



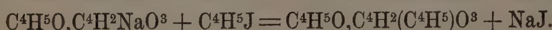
$$C^{4}H^{5}O, C^{8}H^{4}NaO^{5} + C^{2}H^{3}J = C^{4}H^{5}O, C^{8}H^{4}(C^{2}H^{3})O^{5} + NaJ.$$

3. Bildung von Aethylessigvinester:



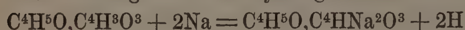
$$C^{4}H^{5}O, C^{4}H^{3}O^{3} + Na = C^{4}H^{5}O, C^{4}H^{2}NaO^{3} + H$$

und



$$C^{4}H^{5}O, C^{4}H^{2}NaO^{3} + C^{4}H^{5}J = C^{4}H^{5}O, C^{4}H^{2}(C^{4}H^{5})O^{3} + NaJ.$$

4. Bildung von Bimethylessigvinester:



$$C^{4}H^{5}O, C^{4}H^{3}O^{3} + 2Na = C^{4}H^{5}O, C^{4}HNa^{2}O^{3} + 2H$$

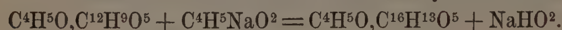
und



$$C^{4}H^{5}O, C^{4}HNa^{2}O^{3} + 2C^{2}H^{3}J = C^{4}H^{5}O, C^{4}H(2C^{2}H^{3})O^{3} + 2NaJ.$$

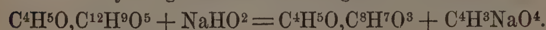
Aber Geuther fand durch Natrium aus Essigvinester (und Brandes aus Essigformester) nur eine Natriumverbindung erzeugt, welche Verbindung, sein äthylbiacetsaures Natron (der Natracetonkohlenvinester von Fr. u. D.), sich mit Jodafern nach Art anderer Natronsalze umsetze, mit Jodformafer Aethylbiacetformester, mit Jodvinafer Aethylbiacetvinester erzeugend. Bei Fr. u. D. entstehe dann durch Einwirkung des nicht entfernten Aethernatrons auf Aethylbiacetvinester:

1. Biäthacetonkohlenvinester oder Biäthylbiacetvinester:



$$C^{4}H^{5}O, C^{12}H^{9}O^{5} + C^{4}H^{5}NaO^{2} = C^{4}H^{5}O, C^{16}H^{13}O^{5} + NaHO^{2}.$$

2. Aethylessigvinester und essigsaures Natron:



$$C^{4}H^{5}O, C^{12}H^{9}O^{5} + NaHO^{2} = C^{4}H^{5}O, C^{8}H^{7}O^{3} + C^{4}H^{3}NaO^{4}.$$

3. Biäthylessigvinester:



$$C^{4}H^{5}O, C^{12}H^{9}O^{5} + C^{4}H^{5}NaO^{2} = C^{4}H^{5}O, C^{12}H^{11}O^{3} + C^{4}H^{3}NaO^{4}.$$

In Folge dieser Ansichten hält Geuther seinen Methylbiacetvinester für einerlei mit Methacetonkohlenvinester, während Fr. u. D. ersteren als Aethacetonkohlenformester ansehen werden und Geuther's Aethylbiacetformester nach ihnen Methacetonkohlenvinester ist. Für Geuther und gegen Fr. u. D. scheint die Bildung von Methylbiacetamid aus Methylbiacetvinester so sehr zu sprechen, dass eine weitere Bestätigung derselben zu wünschen ist. Kr.

Während die übrigen bei dieser Reaction entstehenden Verbindungen hier abgehandelt sind, sollen die aus einigen Estern hervorgehenden Acetone zu den Verbindungen mit 6 At. Kohle gestellt werden, die Bimethylessigsäure als Isobuttersäure, die Aethylessigsäure als Buttersäure, daselbst auch die Biäthylessigsäure abgehandelt werden.

* Methylbiacetsäure (V, 82).



$C^{10}H^8O^6 = C^{10}H^8O^2,O^4.$

Rud. Brandes. *Jenaer Zeitschr.* 3, 25; *Krit. Zeitschr.* 9, 454; *N. Br. Arch.* 129, 193.

Methylenbimethylencarbonsäure. Vergl. *Suppl.* 517.

Durch Auflösen von Natrium in Essigformester in der bei Aethylbiacetsäure für Essigvinester angegebenen Weise werden unter Entweichen von Wasserstoff Methyläthernatron und methylbiacetsaures Natron erhalten, welches letztere Salz bei seiner Zerlegung mit Essigsäure oder beim Erhitzen im Kohlensäurestrom (*Suppl.* 522) die Säure liefert. Reinigung durch gebrochene Destillation. Bildung: $2(C^2H^3O,C^4H^3O^3) + 2Na = C^2H^3NaO^2 + C^{10}H^7NaO^6 + 2H.$

Farblose Flüssigkeit von dumpfem Obstgeruch, 1,037 spec. Gew. bei 9°; corr. Siedpunkt = 169 bis 170°. Röthet Lackmus erst nach Zusatz von Wasser. — Mit Wasserdämpfen destillirbar.

			Brandes. Bei 165—167°,	Brandes. bei 167° siedend.
10 C	60	51,72	52,1	51,9
8 H	8	6,89	7,1	7,1
6 O	48	41,39	40,8	41,0
$C^{10}H^8O^6$	116	100,00	100,0	100,0

Zerfällt beim Erwärmen mit starken *Säuren* oder *Basen* in Kohlensäure, Holzgeist und Aceton. $C^{10}H^8O^6 + 2HO = 2CO^2 + C^2H^4O^2 + C^6H^6O^2.$

Sinkt in *Wasser* als Oel unter und löst sich beim Schütteln. Färbt *salzsaures Eisenoxyd* dunkelkirschroth, bei starker Verdünnung rosenroth.

Natronsalz. — Weisse Krystallmasse. Löst sich mit alkalischer Reaction in Wasser und wird beim Kochen, langsam auch schon durch feuchte Luft nach Art der Säure zersetzt. Löst sich wenig in reinem, leichter in weingeisthaltigem Aether. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom zuletzt auf 170° gehen 28 bis 30 Proc. mit Essigformester gemengter Methylbiacetsäure über, während kohlensaures und durch braunes Harz gefärbtes dehydracetsaures Natron bleiben.

Kupferoxydsalz. $C^{10}H^7CuO^6 + 2HO$. — Man neutralisirt die Säure mit Barytwasser und versetzt mit essigsaurem Kupferoxyd, wo nach einigem Stehen Krystalle erscheinen, von denen Weingeist noch mehr fällt. — Blassgrüne Krystalle, welche neben Vitriolöl 10,9 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 10,7 Proc. HO)

verlieren, beim Erhitzen schmelzen und ein Sublimat von farblosen Nadeln ausgeben. Färbt sich beim Kochen mit Wasser dunkler, endlich schwarz, während sich die Säure abscheidet. — Löst sich wenig in Wasser, nicht in Weingeist.

Getrocknet.			BRANDES.
$C^{10}H^7O^5$	107	72,94	
CuO	39,7	27,06	27,8
$C^{10}H^7CuO^6$	146,7	100,00	

* *Methylbiacetformester.* — $C^{12}H^{10}O^6 = C^2H^3O,C^{10}H^7O^5$. Wie der Vinester unter Anwendung von Jodformafer zu erhalten. — Farblose Flüssigkeit, welche bei Verdünnung nach Krausemünze riecht. Spec. Gew. = 1,020 bei 9°, corr. Siedpunkt 177°4. — Färbt salzsaures Eisenoxyd sogleich violettroth. R. BRANDES.

			BRANDES.
12 C	72	55,38	55,8
10 H	10	7,69	7,9
6 O	48	36,93	36,3
$C^2H^3O,C^{10}H^7O^5$	130	100,00	100,0

* *Methylbiacetvinester* oder *Aethacetonkohlenformester.* — $C^{14}H^{12}O^6 = C^4H^5O,C^{10}H^7O^5$. Wird durch Erhitzen von methylbiacetsaurem Natron mit Jodvinafer auf 170° gebildet und scheidet sich beim Schütteln des Röhreninhaltes mit Wasser als Oel ab, welches man durch Fractioniren von Jodvinafer und Essigvinester trennt. — Farbloses Oel von 0,995 spec. Gew. bei 14°. Corr. Siedp. = 189°7. — Löst sich wenig in Wasser. Färbt sich mit salzsaurem Eisenoxyd schön violettroth, wie Nitroprussidnatrium mit Schwefelalkalien sich färbt. — Bildet mit Ammoniak Methylbiacetamid und Weingeist, auch Aethylmethylbiacetamid und Wasser. BRANDES. Hiernach wäre die Verbindung als Vinester aufzufassen und mit GEUTHER (*N. Br. Arch.* 129, 37) als einerlei mit FRANKLAND u. DUPPA'S Methacetonkohlenvinester anzusehen; ohne BRANDES' Angabe würde sie für Aethacetonkohlenformester zu halten sein. KR.

			BRANDES.
14 C	84	58,33	58,2
12 H	12	8,34	8,6
6 O	48	33,33	33,2
$C^{14}H^{12}O^6$	144	100,00	100,0

* Methylbiacetamid (V, 82).



$C^{10}NH^9O^4 = C^{10}H^7O^4,NH^2$.

R. BRANDES. *Krit. Zeitschr.* 9, 458; *N. Br. Arch.* 129, 206.

Lässt man Methylbiacetvinester mit 4 Maass conc. Ammoniakwasser unter Umschütteln 14 Tage in Berührung, so scheidet sich Aethylmethylbiacetamid als schweres Oel ab, die abgegossene Flüssigkeit lässt neben Vitriolöl seidenglänzende Nadeln von Methyl-

biacetamid, durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser vom anhängenden Oel zu reinigen. $C^{10}NH^{9}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{10}H^{7}O^{5} + NH^{3} - C^{4}H^{6}O^{2}$. — Sie riechen wie Acetamid, schmelzen bei 82 bis 83°, erstarren bei 70°, verdampfen etwas im Vacuum und sind sehr hygroskopisch.

Das als Oel abgeschiedene ***Aethylmethylbiacetamid*, $C^{14}NH^{13}O^{4} = C^{4}H^{5}O, C^{10}H^{7}O^{5} + NH^{3} - 2HO$, wird an der Luft dicker, zuletzt zum zähen Harz, aber gesteht nicht bei — 6°. — Es löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

	Methylbiacetamid.		Brandes.	Aethylmethylbiacetamid.			Brandes.
10 C	60	52,17	52,17	14 C	84	58,74	59,1
N	14	12,17	12,94	N	14	9,79	9,9
9 H	9	7,83	8,74	13 H	13	9,09	9,5
4 O	32	27,83	26,15	4 O	32	22,38	21,5
$C^{10}NH^{9}O^{4}$	115	100,00	100,00	$C^{14}NH^{13}O^{4}$	143	100,00	100,0

* Aethylbiacetsäure (V, 82).



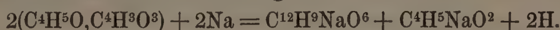
$$C^{12}H^{10}O^{6} = C^{12}H^{10}O^{2},O^{4}.$$

Geuther. *Jenaer Zeitschr.* 2, 387; *Krit. Zeitschr.* 9, 5; *N. Br. Arch.* 125, 29; *Lieb. Kopp* 1865, 302; Vorl. Mitth.: *Götting. Anzeiger* 1863, 281; *N. Br. Arch.* 116, 97; *Lieb. Kopp* 1863, 323.

Aethylendimethylencarbonsäure. Geuther. *Acetonkohlensaures Aethyl.* Frankland u. Duppa.

Vorkommen. — Der Harn von Säufern, auch der von Diabetikern färbt sich auf Zusatz von salzsaurem Eisenoxyd dunkelrothbraun, ins Kirschrothe, auch kann aus diabetischem Harn Aceton (und Weingeist) geschieden werden, welche beide vielleicht Zersetzungsproducte von Aethylbiacetsäure sind.

Bildung u. Darstellung. Wird Essigvinester wiederholt mit Natrium behandelt, so lange sich dasselbe noch mit weissem unlöslichen essigsauren Salz bedeckt und bis sich das Natrium, vollkommen blank bleibend, darin auflöst, und wird in den so gereinigten, wieder rectificirten Ester Natrium eingetragen, bis 12 Proc. seines Gewichts verbraucht sind, so löst sich das Natrium anfangs in der Kälte, später langsamer und erst beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung. Die erzeugte dickliche Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zur braunen Krystallmasse, welche ausser etwas essigsaurem Natron aethylbiacetsaures Natron und Aethernatron hält, gebildet nach der Gleichung:



$$2(C^{4}H^{5}O,C^{4}H^{3}O^{3}) + 2Na = C^{12}H^{9}NaO^{6} + C^{4}H^{5}NaO^{2} + 2H.$$

Zur Abscheidung des aethylbiacetsauren Natrons erwärmt man, giesst vom ungelöst gebliebenen essigsauren Natron ab, kocht die beim Erkalten wieder erstarrte Masse mit wasserfreiem Aether aus und erhält dadurch eine Lösung, welche Aethernatron, Farbstoff und etwas beim Erkalten und Stehen sich abscheidendes aethylbiacetsaures Natron hält, und ein zurückbleibendes Gemenge von aethylbiacetsaurem mit essigsaurem Natron. Durch Auskochen mit einem Gemenge von 6 Th. Aether und 1 Th. absoluten Weingeist, Vermischen des Filtrats mit mehr Aether, Abfiltriren der

zuerst erscheinenden Flocken und Erkälten wird das aethylbiacetsaure Salz für sich erhalten.

Abscheidung der Säure aus dem Natronsalz. — Hier dient das mit Aether gewaschene, übrigens nicht weiter gereinigte Salz. — a. Man versetzt die frischbereitete Lösung in wenig kaltem Wasser mit der richtigen Menge Eisessig, schüttelt mit Aether aus, verjagt den Aether und rectificirt die Säure. — b. Man leitet über das Natronsalz trockne Salzsäure, wäscht die übergehende Flüssigkeit mit wenig Wasser, trocknet und trennt durch gebrochene Destillation von Essigvinester und wenig erst gegen 200° siedender Dehydracetsäure. — c. Man erwärmt das Natronsalz sehr allmählich im langsamen Kohlensäurestrom auf 180° und reinigt die übergehende Säure durch Fractioniren von Essigvinester und Weingeist. Es bleiben saure braune Harze und dehydracetsaures Natron.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von dumpfem Obstgeruch, der bei Verdünnung an Erdbeeren erinnert. Spec. Gew. 1,03 bei 5°, corr. Siedpunkt = 180°8. Reagirt erst auf Zusatz von Wasser sauer. Mit Wasserdämpfen unverändert destillirbar.

			Geuther.	
12 C	72	55,38	55,4	55,6
10 H	10	7,69	7,7	7,9
6 O	48	36,93	36,9	36,5
$C^{12}H^{10}O^{6}$	130	100,00	100,0	100,0

Nach Geuther als einbasische Säure, nach Frankland u. Duppa als Vinester einer nicht isolirten Acetonkohlensäure zu betrachten, welche Ansichten zu einer verschiedenen Auffassung der durch Jodformafer entstehenden Verbindung führen. Vergl. oben. Uebrigens scheint das Natronsalz, wenn aus ihm Aethylbiacetsäure wird, eine Umlagerung zu erleiden, etwa so: $C^4H^4Na,C^2O^4,C^4H^5,O^2 + HCl = C^4H^4,C^2O^4,C^4H^5,HO^2 + NaCl$. Kr.

Zerfällt beim Erhitzen mit *Wasser* auf 150°, beim Kochen mit wässrigen *Säuren*, *Natronlauge* oder *Barytwasser* in Kohlensäure, Weingeist und Aceton. $C^{12}H^{10}O^6 + 2HO + 2CO^2 = C^4H^6O^2 + C^6H^6O^2$.

Die Säure sinkt als Oel im *Wasser* unter und löst sich theilweis. Die wässrige Säure und ihre Salze färben salzsaures Eisenoxyd schön dunkelkirschroth, noch bei starker Verdünnung.

Natronsalz. — Darst. s. oben. Schöne lange concentrisch geordnete Nadeln. Löst sich wenig in Aether. Wird durch feuchte Luft sehr rasch zersetzt, die wässrige Lösung lässt beim Verdunsten im Vacuum kohlensaures Natron.

			Geuther.
12 C	72	47,37	46,2
9 H	9	5,92	6,2
5 O	40	26,31	25,7
NaO	31	20,40	21,9
$C^{12}H^{9}NaO^{6}$	152	100,00	100,0

Barytsalz. — Tropft man Barytwasser zur Säure und verdunstet die neutrale Flüssigkeit im Vacuum neben Schwefelsäure, so bleibt eine farblose durchsichtige amorphe Masse, welche sich in Wasser unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt löst.

Kupferoxydsalz. — Man vermischt die frisch bereitete wässrige Lösung des Barytsalzes mit neutralem essigsauren Kupferoxyd nicht ganz bis zur grünen Färbung. — Blassgrüner Niederschlag, aus mikroskopischen langen Nadeln bestehend. Explodirt beim Erhitzen. Erleidet bei 100° und darüber dauernd Gewichtsverlust, welcher bei 170° 65 Proc. beträgt, wobei das Salz gelbgrün wird und theilweis schmilzt. Beim Erhitzen im Röhrchen wird ein weisses krystallisches Sublimat erhalten. Zerfällt beim Kochen mit Wasser theilweis in übergehende Säure und Kupferoxyd, theilweis in Kohlensäure, Weingeist, Aceton und Kupferoxyd. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in wässrigem essigsauren Kupferoxyd; diese Lösung scheidet beim Erwärmen kohlensaures Salz ab.

			GEUTHER.
12 C	72	44,84	42,5
9 H	9	5,60	5,8
5 O	40	24,85	27,1
CuO	39,7	24,71	24,6
$C^{12}H^9CuO^6$	160,7	100,00	100,0

Silbersalz. — Weisser Niederschlag, welcher sich auch im Dunkeln schwärzt.

* *Aethylbiacetformester.* $C^{14}H^{12}O^6 = C^2H^3O,C^{12}H^9O^5$. — Wird wie der Vinester aus aethylbiacetsaurem Natron und Jodformafer erhalten. — Farblose Flüssigkeit von etwas aetherischem Geruch, 1,009 spec. Gew. bei 6°. Corr. Siedpunkt 186°8. — Die wässrige Lösung färbt verdünntes salzsaures Eisenoxyd schön blau. GEUTHER.

			GEUTHER.
14 C	84	58,33	58,4
12 H	12	8,33	8,5
6 O	48	33,34	33,1
$C^2H^3O,C^{12}H^9O^5$	144	100,00	100,0

Nach FRANKLAND u. DUPPA einerlei mit ihrem Methacetonkohlenvinester, was GEUTHER bestreitet. S. oben (*Suppl.* 517).

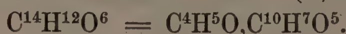
Ueber *Aethylbiacetvinester* s. bei Aethacetonkohlenvinester.

* *Aethylbiacetamid.* $C^{12}NH^{11}O^4 = C^{12}H^9O^4,NH^2$. — *Amid der Aethylbiacetsäure.* — Lässt man Aethylbiacetvinester mit 4 Maass conc. wässrigem Ammoniak 8 Tage in Berührung, so scheiden sich Krystalle = $C^{16}NH^{15}O^4$ aus, deren Filtrat, neben Vitriolöl verdunstet, Aethylbiacetamid lässt. — Strahlig krystallische Masse, welche bei 90° schmilzt und in langen Nadeln sublimirt. — Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. GEUTHER.

			GEUTHER.
12 C	72	55,81	55,1
N	14	10,85	11,7
11 H	11	8,53	8,4
4 O	32	24,81	24,8
$C^{12}NH^{11}O^4$	129	100,00	100,0

* *Biäthylbiacetamid.* $C^{16}NH^{15}O^4$. — Wird neben Aethylbiacetamid beim Einwirken von Ammoniak auf Aethylbiacetvinester erhalten und scheidet sich in Krystallen aus. — Schiefe rhombische Tafeln, welche bei 59°5 zum farblosen Oel schmelzen, süsslich nach Pfeffermünzöl riechen. Bläut in Berührung mit Wasser Lackmus. Wird durch Erhitzen mit Wasser in ein nicht krystallisirendes Oel verwandelt, wobei das Wasser alkalische Reaction annimmt. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, daraus krystallisirend.

			Geuther. Mittel.
16 C	96	61,15	60,76
N	14	8,91	9,10
15 H	15	9,55	9,66
4 O	32	20,49	20,48
$C^{16}NH^{15}O^4$	157	100,00	100,00



Geuther lässt die Constitution beider Amide zweifelhaft.

* Methacetonkohlenvinester (V, 82).

$$C^{14}H^{12}O^6 = C^4H^5O,C^{10}H^7O^5.$$

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 138, 334.

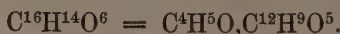
Vergl. Aethacetonkohlenvinester (*Suppl.* 525).

Bildet sich neben Bimethacetonkohlenvinester beim Einwirken von Natrium und Jodformafer auf Essigvinester, aber lässt sich nicht durch gebrochene Destillation trennen. Ein Mal hielt das Produkt fast nur Methacetonkohlenvinester mit 58,59 Proc. C, 8,54 H (Rechn. = 58,33 C, 8,33 H). — Wird durch Kalilauge leicht in kohlensaures Salz, Weingeist und Methylaceton zerlegt.

Nach Frankland u. Duppa mit Geuther's Aethylbiacetformester (*Suppl.* 523), nach Geuther nicht mit diesem, sondern mit dem isomeren Methylbiacetvinester (*Suppl.* 520) einerlei.

* *Methyläthylaceton.* — Vergl. bei Aceton. — $C^8H^8O^2 = C^2H^3,C^4H^5,C^2O^2$. Butlerow. — *Suppl.* 276 als Methylaceton abgehandelt, so auch von Frankland u. Duppa bezeichnet. — Wird auch durch Kochen von Methacetonkohlenvinester mit Kalilauge gebildet, durch Umwandlung in die gut krystallisirbare Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron und durch Destillation dieser Krystalle mit Kalilauge gereinigt. — Geruch stechend und nach Chloroform. Spec. Gew. 0,8125 bei 13°, Siedpunkt 81°, Dampfdichte = 2,52 (Rechn. = 2,49). — Löst sich in Wasser, auch etwas in wässrigem Kochsalz. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 138, 336).

* Bimethacetonkohlenvinester.



$$C^{16}H^{14}O^6 = C^4H^5O,C^{12}H^9O^5.$$

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 138, 328.

Vergl. Aethacetonkohlenvinester. (*Suppl.* 525.)

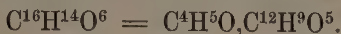
Die durch aufeinander folgende Behandlung mit Natrium und Jodformafer aus Essigvinester entstehende Aetherschicht ist

ein Gemenge von Meth- und Bimethacetonkohlenvinester, von denen ersterer beim Kochen mit Kalilauge zersetzt wird; letzterer ist nach dieser Behandlung durch gebrochene Destillation zu scheiden.

Farbloses Oel von angenehmen Gewürzgeruch und scharfem brennenden Geschmack. Spec. Gew. = 0,9913 bei 16°; Siedpunkt 184°; Dampfdichte = 5,36 (Rechn. = 5,45). — Wird durch 8- bis 10-stündiges Kochen mit wässrigem Kali nicht merklich angegriffen, aber durch weingeistiges Kali oder durch Barytwasser schon in der Kälte und rasch bei 100° in Weingeist, kohlensaures Salz und Bimethylaceton zerlegt. — Löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

			FRANKLAND u. DUPPA. Mittel.
16 C	96	66,76	60,52
14 H	14	8,86	8,95
6 O	48	30,38	30,53
$C^4H^5O,C^{12}H^9O^5$	158	100,00	100,00

* Aethacetonkohlenvinester (V, 82).



$$C^{16}H^{14}O^6 = C^4H^5O,C^{12}H^9O^5.$$

FRANKLAND u. DUPPA. *Ann. Pharm.* 138, 204.

GEUTHER. *N. Br. Arch.* 125, 48.

Aethylbiacetvinester von GEUTHER. — *Bildung. Suppl.* 517.

Darstellung. 1. Man erhitzt in einem aus zwei mit einander verbundenen Kolben und einem Rückflusskühler bestehenden Apparate Essigvinester, welcher sich im ersten Kolben befindet, verdichtet den Dampf im zweiten Kolben, welcher das Natrium hält und so gestellt ist, dass die gebildete Natriumverbindung abtropfen und der im Rückflusskühler verdichtete Esterdampf auf das Natrium zurücktropfen kann. Es löst sich das Natrium unter Wasserstoffentwicklung, bis nahezu 1 At. für 1 At. Essigvinester aufgenommen ist, wobei der Siedpunkt der Flüssigkeit steigt, so dass der noch übrige Ester erst bei 130° des Oelbades übergeht. Zu diesem Zeitpunkte vermischt man das halberkaltete noch flüssige Product mit der dem gelösten Natrium aequivalenten Menge Jodvinafer, erhitzt im eisernen Digestor mehrere Stunden auf 100° und destillirt endlich unter wiederholtem Zusatz von Wasser. Das erzeugte Product scheidet sich aus dem Destillat als leichtes Oel, welches man nach dem Waschen und Trocknen der gebrochenen Destillation unterwirft und dadurch in zuerst übergehende Reste von Weingeist, Jodvinafer und Essigvinester, in einen zwischen 120 und 160° siedenden Antheil, welcher Aethyl- und Biäthylessigvinester hält und in einen zweiten zerlegt, welcher zwischen 204 und 208° siedet. (S. die weitere Behandlung des ersteren bei Aethylessigvinester.) Der höher siedende Antheil ist durch gebrochene Destillation schwierig weiter zerlegbar in Aethacetonkohlenvinester und Biäthacetonkohlenvinester; da aber der Aethaceton-, nicht der Biäthacetonkohlenvinester durch kochende Kalilauge zerlegt wird, so kann man den Biäthacetonkohlenvinester leichter nach mehrstündigem Kochen mit Kalilauge durch gebrochene Destillation für sich gewinnen. FRANKLAND u. DUPPA.

2. Durch langsames Erhitzen von äthylbiacetsaurem Natron mit Jodvinafer auf 160 bis 170°, Abscheiden mit Wasser und gebrochene Destillation wird GEUTHER's Aethylbiacetvinester gewonnen.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und Gewürzgeschmack, FRANKLAND u. DUPPA, von dumpfätherischem Geruch, GEUTHER. Spec. Gew. 0,998 bei 12°, GEUTHER, 0,9834 bei 16°. FRANKLAND u. DUPPA. Siedpunct = 195° FR. u. D., corrigirt = 198°. GEUTHER. Dampfdichte = 5,36 (Rechn. = 5,45). FRANKLAND u. DUPPA. Neutral.

			FRANKLAND u. DUPPA.	GEUTHER.
16 C	96	60,76	60,94	60,80
14 H	14	8,86	8,96	9,05
6 O	48	30,38	30,10	30,15
$C^4H^5O,C^{12}H^9O^5$	158	100,00	100,00	100,00

Wird durch kochende *Kalilauge*, auch leicht durch *Barytwasser* und durch weingeistiges Kali zerlegt in kohlensaures Salz, Weingeist und Aethylaceton. FRANKLAND u. DUPPA. — Löst sich reichlicher in kaltem, als in warmem *Wasser;* diese Lösung färbt *salzsaures Eisenoxyd* langsam blau. GEUTHER. — Mischt sich mit *Weingeist* und *Aether.*

* *Biäthacetonkohlenvinester.* $C^{20}H^{18}O^6 = C^4H^5O,C^{16}H^{13}O^5$. — Farbloses Oel von stechendem Geschmack und angenehmem Geruch. Spec. Gew. 0,9738 bei 20°, Siedpunct 210 bis 212°; Dampfdichte = 6,59 (Rechn. = 6,43). — Wird kaum durch kochende Kali- oder Natronlauge, leicht zersetzt durch weingeistige Alkalien, durch Baryt- oder Kalkwasser, wobei kohlensaures Salz, Weingeist und Biäthylaceton gebildet werden. — Löst sich nicht in Wasser, mischt sich mit Weingeist und Aether.

			FRANKLAND u. DUPPA. Mittel.
20 C	120	64,52	64,36
18 H	18	9,68	9,75
6 O	48	25,80	25,89
$C^4H^5O,C^{16}H^{13}O^5$	186	100,00	100,00

* *Biäthylaceton* von FRANKLAND u. DUPPA. $C^{14}H^{14}O^2$. — Bildet sich beim Kochen von Biäthylacetonkohlen-Vinester mit Baryt- oder Kalkwasser als leichte Aetherschicht und wird durch Waschen mit Salz und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren rein erhalten. — Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Camphergeruch und brennendem, hintennach bitteren Camphergeschmack. Spec. Gew. 0,8171 bei 22°, Siedpunct 137°5 bis 139°. Dampfdichte = 3,86 (Rechn. = 3,93). — Oxydirt sich nicht an der Luft, reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht. Wird nicht verändert durch anhaltendes Kochen mit weingeistigem Kali. — Löst sich sehr wenig in Wasser. Verbindet sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron zum Oel, welches bei 0° kaum krystallisch wird. Mischt sich mit Weingeist und Aether.

			FRANKLAND u. DUPPA.
14 C	84	73,68	73,52
14 H	14	12,28	12,38
2 O	16	14,04	14,10
$C^{14}H^{14}O^2$	114	100,00	100,00

Vielleicht $C^2H^3,C^2H(2C^4H^5),C^2O^2$, Methylisoamylaceton? KR. Vergl. unten bei Aceton und Propion.

* Dehydracetsäure. (V, 82.)



$C^{16}H^{8}O^{8} = C^{16}H^{8}O^{4},O^{4}$.

Geuther. *N. Br. Arch.* 125, 208.

Biacrylessigsäure.

Bildung u. Darstellung. Zerlegt man äthylbiacetsaures Natron durch Salzsäuregas oder durch Erhitzen für sich im Kohlensäurestrom, so wird ausser Aethylbiacetsäure Dehydracetsäure gebildet, welche man aus dem beim Erhitzen des Natronsalzes im Kohlensäurestrom bleibenden braunen Rückstande gewinnt. Man löst denselben in Wasser, entfernt durch Schütteln mit Aether einen Theil des Farbstoffes, versetzt mit überschüssiger Salzsäure, wodurch Krystalle erscheinen und nimmt diese in Aether auf. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende gefärbte Rückstand wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser durch Destillation oder Sublimation gereinigt. Geuther. In gleicher Weise entsteht Dehydracetsäure aus methylbiacetsaurem Natron. Brandes (*Krit. Zeitschr.* 9, 45).

Eigenschaften. Nadeln oder Tafeln des rhombischen Systems, welche bei 108°5 bis 109° schmelzen und sich in kratzenden Dämpfen verflüchtigen. Corr. Siedpunct 269°6. Reagirt sauer.

			Geuther. Mittel.	Brandes.
16 C	96	57,14	57,15	57,04
8 H	8	4,76	4,95	4,95
8 O	64	38,10	37,90	38,01
$C^{16}H^{8}O^{8}$	168	100,00	100,00	100,00

Löst sich in 1000 Th. *Wasser* von 6°, reichlich in heissem Wasser.

Das *Natronsalz,* $C^{16}H^{7}NaO^{8} + 4$ Aq, bildet lange leicht lösliche Nadeln, welche bei 150° 15,8 Proc. Wasser verlieren (4 At. = 15,9 Proc).

Barytsalz. — Durch Lösen der Säure in nicht überschüssigem Barytwasser und Verdunsten neben Vitriolöl werden rhombische Tafeln erhalten, deren wässrige Lösung sich beim Kochen unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt bräunt. Verliert bei 150° 7,3 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 7,10 Proc. HO.)

Neben Vitriolöl.			Geuther.
16 C	96	37,87	37,8
9 H	9	3,55	3,5
9 O	72	28,40	28,7
BaO	76,5	30,18	30,0
$C^{16}H^{7}BaO^{8} + 2Aq$	253,5	100,00	100,0

Kalksalz. — $C^{16}H^{7}CaO^{8}$. Wird durch Verdunsten seiner Lösung neben Vitriolöl in dicken rhombischen Säulen erhalten, bei 150° mit 15 Proc. Kalk.

Aus dem wässrigen Barytsalz fällt essigsaures *Zinkoxyd* weissen krystallischen Niederschlag, *essigsaures Kupferoxyd* grünen Niederschlag, welches beim Kochen zu hellvioletten Nadelbüscheln wird, *Silbersalpeter* weisse federartige Krystalle. Das Barytsalz fällt *Bleizucker* nicht und färbt *salzsaures Eisenoxyd* nicht.

Die Säure löst sich schwierig in kaltem, leicht in heissem *Weingeist* und leicht in *Aether*.

Verbindungen, 6 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern C^6H^4.

* Kryle oder Allylen (V, 82).


C^6H^4.

W. Morkownikoff. *Par. Soc. Bull.* 1861, 14 und 90; *Ann. Pharm.* 118, 330.
Savitsch. *Compt. rend.* 52, 399; *Répert. Chim. pure* 3, 143; *Ann. Pharm.* 119, 185; *Lieb. Kopp* 1861, 658.
Oppenheim. *Compt. rend.* 58, 1047; *Ann. Pharm.* 132, 124; *Lieb. Kopp* 1864, 492. — *Compt. rend.* 61, 855; *Krit. Zeitschr.* 8, 719; *J. pr. Chem.* 98, 48.
Liebermann. *Ann. Pharm.* 135, 266; Vorläuf. Nachr.: *Ann. Pharm.* 131, 123; *Lieb. Kopp* 1864, 494.
Borsche u. Fittig. *Ann. Pharm.* 133, 119.
Pfeffer u. Fittig. *Ann. Pharm.* 135, 357.
Semenoff. *Compt. rend.* 61, 646; *Krit. Zeitschr.* 8, 724.
Berthelot. *Par. Soc. Bull.* 5, 176 und 182; *Compt. rend.* 62, 628; *Ann. Pharm.* 138, 245; 139, 150. — *Compt. rend.* 64, 36.

Von Morkownikoff und Savitsch etwa gleichzeitig entdeckt.

Bildung. 1. Aus Monobrompropylen durch Zersetzung mit heissem weingeistigen Kali, Morkownikoff; mit Natriumalkoholat. Savitsch. In gleicher Weise aus Monochlorpropylen. Friedel. (*Par. Soc. Bull.* 1864, 2, 96). — 2. Aus Bichloracetonchlorid durch Natrium, Borsche u. Fittig, und in gleicher Weise aus Epibichlorhydrin oder aus Tetrachlorglycid. Pfeffer u. Fittig. Beim Erhitzen von 2 Maass Aceton mit 1 Maass Vitriolöl behufs Darstellung von Mesitylen wird neben andern Producten ein Gas vom Geruch des Allylens erhalten. Fittig (*Ann. Pharm.* 141, 131).

Da Propylen durch Brom in Zweifach-Brompropylen, dieses durch (weniger) weingeistiges Kali in Monobrompropylen verwandelt wird, so bildet nach 1 Propylen den Ausgangspunct. Dagegen sind Monochlorpropylen (aus Methylchloracetol) und Bichloracetonchlorid aus Aceton, Epibichlorhydrin ist aus Glycerin darstellbar.

Darstellung. 1. Man schliesst Monobrompropylen oder Monochlorpropylen mit überschüssigem Natriumalkoholat bei 0° ein, erhitzt 16 Stunden auf 120° und fängt das erzeugte Gas über Kochsalzlösung auf oder leitet in ammoniakalisches Kupferchlorür, wodurch Allylenkupfer erzeugt wird, welches mit conc. Salzsäure in der Kälte oder beim Erwärmen mit verdünnterer Allylen ausgiebt. Savitsch. Friedel. — Man leitet Monobrompropylendampf in conc. kochendes weingeistiges Kali und lässt das Allylen in ammoniakalische Silberlösung treten, wodurch Allylensilber gefällt wird, welches man mit Salzsäure zersetzt. Morkownikoff. — 3. Man verdünnt Bichloracetonchlorid mit 4 Maass, Epibichlorydrin mit 5 Maass oder Tetrachlorglycid mit 6 bis 7 Maass käuflichen Benzols, welches vorher über Natrium wiederholt rectificirt wurde, lässt die Mischung mit Natrium versetzt eine Nacht in der Kälte stehen und treibt durch abwechselndes Erwärmen und Erkälten das Allylen als langsamen Gasstrom aus. Da es bei Anwendung von Epibichlorhydrin oder Tetrachlorglycid Propylen beigemengt hält, so ist nicht durch Einleiten in Brom, welches auch Propylen bindet, aber durch Einleiten in ammoniakalisches Halb-Chlorkupfer und Zerlegen des Niederschlages reines Allylen oder vielmehr eine Verbindung desselben zu erhalten. Pfeffer u. Fittig.

Eigenschaften. Farbloses Gas von starkem und unangenehmem Geruch. SAVITSCH.

Wird durch kaltes wässriges *übermangansaures Kali* zu Malonsäure oxydirt, auch entstehen dabei Essigsäure, Kohlensäure, viel Oxalsäure und Ameisensäure. BERTHELOT. — *Brennt* beim Anzünden mit heller stark russender Flamme. SAVITSCH. — *Jod* erzeugt Zweifach-Jodallylen, *Brom* schwärzt im directen Sonnenlichte und bildet im zerstreuten Lichte Zweifach- und Vierfach-Bromallylen. MORKOWNIKOFF. OPPENHEIM. — *Hydriod* wird unter Bildung von Zweifach-Hydriodallylen aufgenommen. SEMENOFF. OPPENHEIM. — Bei schwachem Erhitzen mit *Natrium* werden Wasserstoff, wenig Kohle und ein festes Product erzeugt, welches mit Wasser Acetylen entwickelt, also Acetylennatrium = C^4Na^2 ist. $C^6H^4 + 2Na = C^4Na^2 + 2C + 4H$. BERTHELOT. — Mit Ammoniak und Salmiak versetztes *schwefelsaures Chromoxydul* verschluckt Allylen, scheidet Chromoxyd ab und entwickelt Propylen. $C^6H^4 + 2Cr^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6 = 2Cr^2O^3$. BERTHELOT.

Allylen löst sich in *Wasser*, weniger reichlich in conc. Kochsalzlösung. — Löst sich reichlich und rasch in *Vitriolöl*, wenig in mit Salmiak und Ammoniak versetztem *salzsauren Eisenoxydul*. BERTHELOT.

Allylenkupfer. — In ammoniakalischer Kupferoxydullösung erzeugt Allylen einen lockern zeisiggelben Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit röthlicher Farbe verglimmt, durch Brom unter Zischen zersetzt wird und mit Salzsäure Allylen entwickelt. SAVITSCH. Der durch Allylen in ammoniakalischem Halb-Chlorkupfer erzeugte Niederschlag ist chlorfreies Allylenkupfer, dasselbe wird auch aus der mit Ammoniak versetzten Lösung von Halb-Jodkupfer in Jodkalium gefällt, wobei jedoch vorübergehend ein grüner Niederschlag entsteht. Aber leitet man in Halb-Chlorkupferkalium oder in Halb-Jodkupferkalium Allylen, so wird es reichlich verschluckt, färbt die Lösungen gelb und scheidet hellgelbe krystallische Niederschläge ab, welche Chlor oder Jod halten und wohl Allylenkupfer mit Halb-Chlor- (Jod-) Kupfer (Chlorure de cuprosallyle) = $C^6H^3Cu^2,Cu^2Cl$ sind. — In Salzsäure gelöstes, dann mit Ammoniak übersättigtes Halb-Chlorkupfer verschluckt Allylen, ohne einen Niederschlag zu erzeugen, auch löst sich Allylenkupfer leicht in ammoniakalischer Salmiaklösung und leicht in Halb-Chlorkupferkalium oder -Ammonium, nicht aber in Ammoniakwasser und nicht völlig in wässrigem Salmiak. BERTHELOT (*Par. Soc. Bull.* 5, 176, 182, 191 und 193).

Allylenquecksilber. — Wird durch Einleiten von Allylen in Quecksilberoxydullösung als dunkelgrauer Niederschlag erhalten, welcher sich beim Erhitzen zersetzt ohne zu verpuffen. SAVITSCH.

Allylensilber. — Aus ammoniakalischer Silberlösung fällt Allylen (anfangs gelben, wohl aus Allylensilber mit Silberoxyd bestehenden = C^4H^3Ag,AgO, BERTHELOT, dann) weissen Niederschlag,

welcher beim Erhitzen verpufft. SAVITSCH. — Weisser sehr leichter Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Färbt sich im feuchten Zustande am Lichte rothgelb und dunkelgrau. Verliert bei 60 bis 70° wenig Allylen, ohne sich weiter zu verändern, verpufft bei etwa 150°, ohne zu schmelzen, mit Abscheidung von Kohle. — Wird durch Mineralsäuren, auch durch heisse Essigsäure und durch Hydrothion-Ammoniak unter Entweichen von Allylen zerlegt. LIEBERMANN. Löst sich in kaltem conc. wässrigen Salmiak, worauf Wasser Chlorsilber fällt, beim Kochen mit Salmiaklösung entweicht Allylen. BERTHELOT. Verbrennt zischend auf Brom, Fünffach-Chlorphosphor oder Fünffach-Chlorantimon. Bildet mit Jodlösung Monojodallylen. Jodvinafer wirkt nicht bei 150°. LIEBERMANN.

			LIEBERMANN.
6 C	36	24,49	24,22
3 H	3	2,05	2,42
Ag	108	73,46	73,63
C^6H^3Ag	147	100,00	100,27

Schwefelsaures und Allylensilber. — $2C^6H^3Ag,AgO,SO^3$? Allylensilber wird beim Digeriren mit conc. wässrigem schwefelsauren Silberoxyd und schwefelsaurem Ammoniak (III, 627, 1) körnig krystallisch, welcher Niederschlag beim Auswaschen anfangs zu gelbem basischen Salz, dann völlig zersetzt wird. Er bildet mit Ammoniak Allylensilber und schwefelsaures Silberoxyd. BERTHELOT.

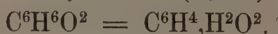
Chlorsilber mit Allylensilber. — $2C^6H^3Ag,AgCl$. Allylen fällt aus wässrigem Chlorsilberammoniak weisse Flocken, welche sich am Lichte röthen. Sie werden durch Salzsäure in Chlorsilber und Allylen zerlegt, Salpetersäure oxydirt und scheidet ein Drittel des Silbers als Chlorsilber ab. BERTHELOT.

Mit Ammoniak versetztes *unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron* nimmt Allylen langsam auf und bildet einen Niederschlag, wohl von Allylengold mit Goldoxydul. BERTHELOT.

Allylen löst sich leicht in *Weingeist.*

Allyloxyd (V, 82). — Ueber das nach 1 erhaltene Allyloxyd s. beim Schwefelallylafer, über das nach 2 erhaltene beim Senföl. *Suppl.* 539 und unten.

* Allylalkohol (V, 84).



$$C^6H^6O^2 = C^6H^4,H^2O^2.$$

CAHOURS u. HOFMANN. *Compt. rend.* 42, 217; *Phil. Mag.* (4) 12, 309; *Ann. Pharm.* 100, 356; Ausführl.: *Ann. Pharm.* 102, 285; *Lieb. Kopp* 1856, 582.

Von CAHOURS u. HOFMANN entdeckt und untersucht, nachdem bereits BERTHELOT u. DE LUCA aus dem von ihnen entdeckten Jodallylafer Schwefelcyanallyl, ZININ daraus auch Allylester dargestellt hatten.

Bildung. Aus Glycerin. 1. Der durch Jodphosphor aus Glycerin entstehende Jodallylafer liefert Allylalkohol, wenn er in Kohlensäure-, Oxalsäure-, Essigsäure-Allylester übergeführt und diese Ester mit Ammoniakwasser oder Kalilauge zerlegt werden.

Cahours u. Hofmann. Zinin. — 2. Bichlorhydrin und Epichlorhydrin erzeugen mit Natriumamalgam Allylalkohol. Lourenço (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 323). S. bei Bichlorhydrin.

3. Aus *Acrol* werden durch Zink und Salzsäure Allylalkohol, Isopropylalkohol und Acropinakon gebildet. Linnemann (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 257).

Darstellung. Man erzeugt durch Behandeln von Jodallylafer mit oxalsaurem Silberoxyd Oxalallylester, welchen man durch Einleiten von Ammoniakgas in Oxamid und Allylalkohol zerlegt. Letzterer wird abdestillirt und über entwässertem Kupfervitriol rectificirt.

Eigenschaften. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von geistig-brennendem Geschmack, stechendem Geruch. Kocht bei 103°. Ein Mal erhielt Hofmann Allylalkohol, welcher bei 90 bis 100°, meist bei 93° überging, diesen Siedpunct (92 bis 94°) beobachtete auch Erlenmeyer (*Krit. Zeitschr.* 7, 642).

			Cahours u. Hofmann.
6 C	36	62,07	62,08
6 H	6	10,34	10,43
2 O	16	27,59	27,49
$C^6H^6O^2$	58	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Brennt* angezündet mit leuchtender Flamme. — 2. Liefert bei der durch Platinschwarz vermittelten, oder bei der *Oxydation* mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure Acrol und Acrylsäure. Cahours u. Hofmann. — 3. Nimmt nicht oder kaum *Wasserstoff* auf. Erlenmeyer. — 4. Vereinigt sich unter Zischen und Wärmeentwicklung mit 2 At. *Brom* zum farblosen Syrup, entweder Bibromhydrin (siehe bei diesem) oder eine sehr ähnliche Verbindung. Morkownikoff (*Krit. Zeitschr.* 7, 68). Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 138). — 5. Bildet mit *Vitriolöl* Allylschwefelsäure, mit wasserfreier *Phosphorsäure* ein brennbares Gas, etwa Allylen? — 6. *Jodphosphor*, *Brom-* und *Chlorphosphor* erzeugen Jod-, Brom- und Chlorallylafer. — 7. *Kalium* löst sich in Allylalkohol unter Freiwerden von Wasserstoff zur Gallerte, welche in Berührung mit Jodallylafer Allyläther bildet. — 8. Erzeugt in Berührung mit *Schwefelkohlenstoff* und *Kali* dem xanthogensauren Kali ähnliche gelbe Nadeln.

Mischt sich mit *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*.

Acrol oder Acroleïn (V, 84).



$C^6H^4O^2 = C^6H^4,O^2$.

Geuther u. Cartmell. *Ann. Pharm.* 112, 1; *Phil. Mag.* (4) 19, 309; *Répert. Chim. pure* 2, 18; *Lieb. Kopp* 1859, 333.

Hübner u. Geuther. *Ann. Pharm.* 114, 35; *Lieb. Kopp* 1860, 305.

A. Claus. *Dissertation über Acrol und Acrylsäure;* Göttingen 1862; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 117; *Répert. Chim. pure* 5, 213; *Lieb. Kopp* 1862, 245. — *Ann. Pharm.* 130, 185; *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 458; *Lieb. Kopp* 1864, 416.

ARONSTEIN. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 180; *Lieb. Kopp* 1864, 332.

GEUTHER. *Jenaer medic. Zeitschr.* 1, 265; *Krit. Zeitschr.* 8, 24; *Lieb. Kopp* 1864, 333.

ALSBERG. *Jenaer medic. Zeitschr.* 1, 152 und 407; *Lieb. Kopp* 1864, 487 und 494.

LINNEMANN. *Ann. Pharm.* 125, 307. — *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 257.

Bildung. Das durch Vereinigung von Aceton mit 2 At. Brom entstehende Bromaceton (*Suppl.* 263) entwickelt mit feuchtem Silberoxyd heftigen Acrolgeruch, auch wurden ein Mal Acrylsäure, ein 2. Mal statt derselben Ameisensäure und Essigsäure, bei allmählichem Eintragen von Silberoxyd Propionsäure und Hydrobrom-Acrol erhalten. LINNEMANN.

Darstellung. HÜBNER u. GEUTHER wenden auf 1 Th. möglichst entwässertes Glycerin 2 Th. zerriebenes zweifach-schwefelsaures Kali an, und fangen sowohl das erste Destillat, als auch das beim Rectificiren übergehende in einer Vorlage auf, welche Bleioxyd hält, um hierdurch die Säure möglichst rasch zu neutralisiren. Die Ausbeute beträgt etwa ein Viertel vom Glycerin.

Siedpunct 52,4°. HÜBNER u. GEUTHER.

Zersetzungen. Zu 4 und 6. *Sauerstoff* bildet aus Acrol neben wenig Acrylsäure Disacryl. — Beim Eingiessen in ein Gemenge von *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* werden Kohlensäure und Ameisensäure gebildet; *Braunstein und Schwefelsäure* wirken schon in der Kälte energisch ein, so dass das Acrol verkohlt. — *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. bringt den Acrolgeruch bei achttägigem Stehen zum Verschwinden und bildet eine dunkelbraune dicke Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Salpetergas entwickelt und eine dunkle Masse lässt, welche Glycolsäure und Oxalsäure hält. CLAUS.

4*a*. Bildet in Berührung mit *Zink* und *Salzsäure* Allylalkohol, Isopropylalkohol und Acropinakon, auch chlorhaltige und nichtflüchtige Producte. Aehnlich wirkt *Natriumamalgam*, welches aber zuweilen fast nur Harz erzeugt. LINNEMANN.

4*b*. Die Lösung von Acrol in 2 bis 3 Maass *Wasser* scheidet bei achttägigem Erhitzen auf 100° Harzacroleïn als braungelbes Oel aus, im Wasser bleiben Acrol und Acrylsäure gelöst. GEUTHER u. CARTMELL.

Das *Harzacrolein* ist braun, bitter und neutral, zum fast weissen Pulver leicht zerreiblich, bei 60 bis 100° zähflüssig, wenig stärker erhitzt entwickelt es viel Acrol, dem später Oele folgen. Es wird durch conc. Säuren gebräunt und zersetzt, reducirt aus warmer ammoniakalischer Silberlösung Metall. Es löst sich mit gelber Farbe etwas in Wasser, diese Lösung fällt Metallsalze nicht. Es löst sich in Weingeist und Aether. Hielt ein Mal 60,3 Proc. C, 7,6 H, ein 2. Mal 66,6 C, 7,4 H; war also im letzteren Falle wie REDTENBACHER's Disacrylharz zusammengesetzt (V, 87 unten).

Zu 5. Vereinigt sich unter starker Wärmeentwicklung und ohne Freiwerden von Hydrobrom mit 2 At. *Brom* zum gelben dicken Oel, welches sich beim Destilliren, beim Stehen oder Kochen mit Wasser zersetzt, mit Natrium verharzt und beim Destilliren mit Weingeist keinen Ester bildet. ARONSTEIN. — Acrol verschluckt

in der Kälte *Chlorgas* und wird zur weissen dicken Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren schwärzt und dabei, wie auch beim Destilliren zersetzt. Dieses chlorhaltige Acrol erwärmt sich mit absolutem Weingeist, worauf Wasser ein leichtes Oel ausscheidet, welches nicht ohne Zersetzung siedet; der zwischen 150 und 155° übergehende Antheil hält 34,45 Proc. C, 5,29 H, 41,91 Cl, der Formel $C^{10}H^{10}Cl^2O^4$, d. ist einer Verbindung von Weingeist mit $C^6H^4Cl^2O^2$ entsprechend (Rechn. 34,67 C, 5,77 H, 41,04 Cl). ARONSTEIN.

5*a*. Acrol verschluckt *Hydriodgas* unter Zischen und heftiger Wärmeentwicklung, bräunt sich und wird zum dunklen Harz. welches an Schwefelkohlenstoff Jod abgiebt, sich nicht in Säuren und Alkalien löst. GEUTHER u. CARTMELL. — *Salzsäuregas* verwandelt Acrol in Hydrochlor-Acrol. GEUTHER u. CARTMELL. — *Fünffachchlorphosphor* wirkt heftig ein, unter Bildung von Chlorphosphorsäure, Acroleïnchlorid und höher siedenden Producten, HÜBNER u. GEUTHER; letztere sind nach GEUTHER Epibichlorhydrin und Trichlorhydrin.

Zu 8 und 9. Bildet mit *Ammoniak* Acrolammoniak, HÜBNER u. GEUTHER; beim Eintropfen in *weingeistiges Kali* unter heftiger Wärmeentwicklung Hexacrolsäure, auch *wässriges Kali* und *Silberoxyd* bilden (letzteres neben Acrylsäure) diese Säure. CLAUS. — Reducirt Kupferoxydkali in gelinder Wärme. WERTHER (*J. pr. Chem.* 88, 151).

10. Acrol verliert beim Vermischen mit *2-fach-schwefligsaurem Natron* seinen Geruch und bildet eine gelbrothe Lösung, welche im Wasserbade braunen zerfliesslichen Syrup lässt. Aus demselben wird durch Kochen mit kohlensaurem Natron kein Acrol, durch Schwefelsäure keine schweflige Säure entbunden. HÜBNER u. GEUTHER. Als CLAUS Acrol mit wässrigem 2-fach-schwefligsauren Ammoniak vermischte, welches längere Zeit in schlecht verschlossenem Gefässe bewahrt war, schied sich eine amorphe gelbe Masse aus, welche beim Trocknen braun wurde und erhärtete. Sie entwickelt kein Acrol beim Kochen mit wässrigem kohlensauren Natron, keine schweflige Säure mit Schwefelsäure, erst beim Schmelzen mit Kalihydrat Geruch nach flüchtigen Basen. Diese in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Substanz wird mit frisch bereitetem sauren schwefligsauren Ammoniak nicht erhalten. Sie hält im Mittel 47,55 Proc. C, 6,8 H, 9,85 S, auch Stickstoff, nach CLAUS der Formel $C^{12}NH^{10}SO^5$ entsprechend (Rechn. 47,4 C, 6,6 H, 10,5 S).

11. Wird beim Durchleiten von *Cyangas* verharzt, ohne eine bestimmte Verbindung zu erzeugen. ARONSTEIN. — 12. Beim Erhitzen mit *Alkoholen* und etwas Essigsäure werden Glycerinäther gebildet. $C^6H^4O^2 + 3C^4H^6O^2 = C^{18}H^{20}O^6$ (Triäthylglycerin) $+ 2HO$. Auch wenn man die mit Schwefligsäuregas gesättigte Mischung von Acrol mit Weingeist erwärmt, wird Triäthylglycerin, bei 100° ein braunes Harz gebildet. Beim Einleiten von Salzsäuregas in weingeistiges Acrol entsteht Biäthylchlorhydrin. ALSBERG. — *Chlorvinafer* verändert Acrol bei mehrtägigem Erhitzen auf 135° nicht. ARONSTEIN. *Natriumalkoholat* erzeugt mit in Aether gelöstem Acrol eine braune,

in Wasser lösliche Masse, aus welcher Säuren Hexacrolsäure fällen. ALSBERG.

Acrol vereinigt sich mit *Chloracetyl* und mit *Essiganhydrid.*

Chloracetyl mit Acrol. — Erhitzt man Acrol mit 2 At. Chloracetyl mehrere Stunden im Wasserbade, so verschwindet der Acrolgeruch, es wird eine braune Flüssigkeit gebildet, welche nach nicht zu lange fortgesetztem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen zwischen 140 und 145° siedet, dabei theilweis in Chloracetyl und Acrol zerfällt. Sie ist schwerer als Wasser, zersetzt sich damit langsam in der Kälte und rascher beim Erwärmen oder bei Gegenwart von Alkalien in Acrol, Salzsäure und Essigsäure. ARONSTEIN.

			ARONSTEIN.	
14 C	84	39,43	38,81	39,93
10 H	10	4,72	5,34	5,56
2 Cl	71	33,33	33,57	
6 O	48	22,52		
$C^6H^4O^2,2(C^4H^3ClO^2)$	213	100,00		

Essiganhydrid mit Acrol. — Acrol erwärmt sich beim Vermischen mit Essiganhydrid und erzeugt bei 6-stündigem Erhitzen auf 100° eine Verbindung, welche man durch Waschen mit reinem und sodahaltigem Wasser, Trocknen und Rectificiren reinigt. Dieselbe Verbindung wird auch durch Erhitzen von Hydrochlor-Acrol mit essigsaurem Silberoxyd, aber schwierig frei von Hydrochlor-Acrol erhalten. — Mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 1,076 spec. Gew. bei 20°, 180° Siedpunct. Riecht widrig nach Fischen, schmeckt scharf. Reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung langsam pulvriges Silber. Wird durch Erhitzen mit Kalihydrat in essigsaures Salz und Acrol zersetzt. HÜBNER u. GEUTHER.

			HÜBNER u. GEUTHER.
14 C	84	53,16	52,7
10 H	10	6,33	6,4
8 O	64	40,51	40,9
$C^6H^4O^2,2C^4H^3O^3$	158	100,00	100,0

* Metacrol (V, 88).



$$C^6H^4O^2 = C^6H^4,O^2.$$

GEUTHER u. CARTMELL. *Ann. Pharm.* 112, 6.

Metacroleïn.

Man erwärmt ein Gemenge von Hydrochlor-Acrol mit gleichviel gepulvertem Kalihydrat anfangs nur bis zur beginnenden Einwirkung, wo Wasser und ein beim Erkalten theilweis erstarrendes Oel übergehen, dann wenn die Reaction vorüber ist, so lange noch Oel oder Krystalle erscheinen. Durch Erkälten des Destillats auf 0° werden die noch gelösten Krystalle ausgeschieden.

Lange farblose Nadeln, welche bei 50° schmelzen, gegen 45° krystallisch

erstarren. Verflüchtigt sich etwas beim Schmelzen; mit Wasserdämpfen destillirbar. Spec. Gew. 1,03 bei 8°, aber wird von Wasser schwierig benetzt, daher breite Krystalle auf dem Wasser schwimmen. Geuther (*Krit. Zeitschr.* 9, 30). Riecht gewürzhaft, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend.

	Krystalle.		Geuther u. Cartmell.
6 C	36	64,29	63,9
4 H	4	7,14	7,4
2 O	16	28,57	28,7
$C^6H^4O^2$	56	100,00	100,0

Zersetzungen. Lässt bei wiederholtem *Destilliren* etwas gelbes Harz zurück und geht theilweis in Acrol über. — Die Umwandlung in Acrol bewirken: Wässrige *Salzsäure* und *Salpetersäure,* verdünnte *Schwefelsäure, Vitriolöl,* welches zugleich bräunt; aber trocknes *Salzsäuregas* bildet Hydrochloracrol. Leitet man *Hydriod* über Metacrol, so schmilzt dasselbe zur gelben schweren Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser löst, neben Vitriolöl Jod ausgiebt und sich zersetzt. — Bildet mit *Fünffachchlorphosphor* dieselben Producte wie Acrol. Geuther. — Beim Destilliren mit *Kalihydrat* wird unter Wasserstoffentwicklung ein farbloses Oel erzeugt, wohl dasselbe, welches bei Darstellung von Metacrol auftritt. — Reducirt aus ammoniakalischer *Silberlösung* beim Kochen sehr wenig Metall. — Vereinigt sich mit *Essiganhydrid* beim Erhitzen zu zweifach-essigsaurem Acrol. Geuther.

Löst sich nicht in kaltem und kaum in heissem *Wasser.* Vereinigt sich nicht mit *Ammoniak* und wird durch verdünnte *Alkalien* nicht verändert. — Löst sich leicht in *Weingeist,* durch Wasser krystallisch fällbar; in *Essigsäure,* aus welcher Lösung es nicht durch Wasser, aber durch Natronlauge gefällt wird, und leicht in *Aether.*

* Acropinakon (V, 88).



$C^{12}H^{10}O^4$.

Linnemann. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 257.

Bildung. Wird durch Salzsäure und Zink aus Acrol erzeugt, wobei auch Allyl- und Propylalkohol auftreten.

Darstellung. Man lässt in einen mit granulirtem Zink beschickten, in Eiswasser stehenden Kolben mit Rückflusskühler ein Gemenge von Salzsäure von 1,16 spec. Gew., Acrol und Aether langsam einfliessen, und lässt nach Beendigung der heftigen Einwirkung zwei Tage stehen. Die Mischung wird bereitet, indem man zunächst zu 2 Maass Acrol ein Maass weingeistfreien Aether fügt, und 40 Cc. dieses Gemenges mit 80 Cubicc. Salzsäure bei Eiskälte unmittelbar vor dem Gebrauche mischt. — Man entzieht der zinkhaltigen Flüssigkeit, in welcher Allyl- und Propylalkohol gelöst bleiben, durch Schütteln mit Aether und dem Zink durch Waschen mit Aether das Acropinakon, verdunstet den Aether und unterwirft das rückbleibende Oel, welches chlorhaltige und bei Verunreinigung des Acrols mit schwefliger Säure auch schwefelhaltige Producte hält, so oft einer erneuerten Destillation, vor welcher man jedesmal mit kohlensaurem Kali die freie Säure abscheidet, bis es ohne Zersetzung übergeht. Es wird noch mit Stücken Aetzkali geschüttelt, damit destillirt, getrocknet und durch gebrochene Destillation von beigemengtem Allylalkohol befreit.

Farblose Flüssigkeit von 0,99 spec. Gew. bei — 17°, campherartigem, lang haftendem Geruch. Leichter als Wasser. Brennbar. Wird an der Luft braun. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. — Nicht mit constantem Siedpunct zu erhalten, geht meist bei 160 bis 180° über. Linnemann.

			Linnemann.	
			160—170°.	170—180°.
12 C	72	63,15	63,12	63,24
10 H	10	8,77	9,08	8,84
4 O	32	28,07	27,80	27,92
$C^{12}H^{10}O^4$	114	100,00	100,00	100,00

Also aus 2 At. Acrol unter Zutritt von 2 At. H entstanden. $2C^6H^4O^2 + 2H = C^{12}H^{10}O^4$. Linnemann.

Acrylsäure (V, 88).



$C^6H^4O^4 = C^6H^4,O^4$.

Butlerow. *Ann. Pharm.* 114, 204; 118, 325.

Claus. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 123. — *Ann. Pharm.* 136, 287.

Allylsäure. Cahours.

Bildung. Zu 1. Es gelingt nicht durch andere Oxydationsmittel, ausser durch Silberoxyd, erhebliche Mengen Acrylsäure aus Acrol zu erhalten. Claus.

2. Beim Behandeln von Bromaceton mit feuchtem Silberoxyd, wohl aus zuvor entstandenem Acrol. S. dieses. Linnemann. — 3. Beim Erhitzen von Aceton mit Silberoxyd und Kalilauge? S. Propionsäure.

4. Aethernatron bildet mit Jodoform Zweifach-Jodforme (*Suppl.* 12), Acrylsäure und Aethylomilchsäure. Butlerow. — 5. Hydracrylsäure verwandelt sich beim Erhitzen ihres Bleisalzes, Beilstein (*Ann. Pharm.* 122, 370), bei der trocknen Destillation, Moldenhauer (*Ann. Pharm.* 131, 335), unter Wasseraustritt in Acrylsäure. — 6. Bei der trocknen Destillation von milchsaurem Kalk wird neben anderen Producten Acrylsäure erzeugt. Claus.

7. *Aus Weingeist?* Weingeistiger Baryt hielt nach jahrelangem Stehen im schlecht verschlossenen Glase viel Oxalsäure, Aldehydharz und eine flüchtige Säure von brenzlichem Essiggeruch, deren amorphes, in Wasser und Weingeist lösliches Barytsalz 56 Proc. Baryt hielt. Sie fällt Kalk-, Blei und Kupfersalze oder verdünnte Silbersalze nicht, der durch conc. Silbersalz entstehende Niederschlag oder die mit verdünnterem Silbersalz entstehende Mischung scheidet beim Kochen Metall aus. Also wohl Acrylsäure oder eine ähnliche Säure. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 460; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 144).

Darstellung der wässrigen Säure. — Claus lässt ein Gemisch von Acrol mit 3 Maass Wasser und feuchtem Silberoxyd zwei Tage am Rückflusskühler im Dunkeln stehen, erwärmt, versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, verdunstet zur Trockne, zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, wobei Hexacrolsäure und Silber auf dem Filter bleiben, und destillirt.

Zersetzungen. *Natriumamalgam* verwandelt wässrige Acrylsäure in Propionsäure. Linnemann (*Ann. Pharm.* 125, 317). — Wird durch *Brom* ohne Freiwerden von Hydrobrom in eine heftig riechende Säure verwandelt. Cahours (*Compt. rend.* 54, 506; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 83.)

Die *acrylsauren Salze* verlieren bei 100° einen Theil ihrer Säure und lassen unlösliches basisches Salz. Claus.

Kalisalz. — $C^6H^3KO^4$. Beim Erkalten der sehr conc. Lösung erscheinen weisse undurchsichtige Häute, welche sich beim Befeuchten mit wenig Wasser allmählich in zerfliessliche Nadeln mit 42,8 Proc. Kali verwandeln. CLAUS.

Natronsalz. — Zerfliessliche Krystallhäute, frei von Krystallwasser. Auch REDTENBACHER's Salz (V, 89) hielt nur 3,2 Proc. = etwa ein drittel At. Wasser, nicht, wie REDTENB. irrthümlich berechnete, 32,5 Proc. CLAUS.

Barytsalz. — Beim Eintrocknen der wässrigen Lösung bleibt ein Gummi, in welchem sich allmählich Nadeln bilden, und welches beim Lösen basisches Salz zurücklässt. CLAUS.

Kalksalz. — $C^6H^3CaO^4$. Nach CLAUS kleine dicke Nadeln mit 30,3 Proc. Kalk (Rechn. = 30,7 Proc. CaO), nach BUTLEROW Gummi.

Das *Zinksalz*, $C^6H^3ZnO^4$, bildet glänzende Schuppen mit 40,4 Proc. Zinkoxyd (Rechn. = 39,1 Proc. ZnO), welche beim Lösen amorphes basisches Salz lassen. CLAUS.

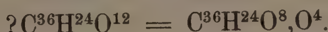
Bleioxydsalz. — Dünne seidenglänzende lange Nadeln, durch Erkalten der kochend gesättigten Lösung oder durch Einengen zu erhalten. CLAUS. BEILSTEIN. BUTLEROW fand das Bleisalz gummiartig.

	Krystalle.		BEILSTEIN.	CLAUS.
6 C	36	20,57	20,0	
3 H	3	1,72	2,3	
Pb	104	59,43	59,0	59,24
4 O	32	18,28	18,7	
$C^6H^3PbO^4$	175	100,00	100,0	

Das *Silberoxydsalz* wird aus wässrigem acrylsauren Natron durch Silbersalpeter als käsig-krystallischer Niederschlag gefällt. CLAUS. BUTLEROW bestätigt REDTENBACHER's Angaben (V, 90); die sägspänartigen Krystalle verglimmen beim Erhitzen auf Blech und verpuffen im Rohr.

Durch Erhitzen von acrylsaurem Bleioxyd mit *Jodvinafer* wird kein *Acrylvinester* (V, 90) erhalten. CLAUS.

* Hexacrolsäure (V, 90).



$? C^{36}H^{24}O^{12} = C^{36}H^{24}O^8,O^4$.

A. CLAUS. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 120.

Beim Eintropfen von Acrol in weingeistiges Kali wird unter heftiger Einwirkung, welche sich auch beim Erkälten bis zum Kochen steigert, eine braune Lösung gebildet, aus welcher Säuren Hexacrolsäure fällen. Dieselbe Säure wird auch durch wässriges Kali oder durch Silberoxyd, CLAUS, durch Natriumalkoholat, ALSBERG, aus Acrol gebildet.

Amorphe gelbe Masse, welche beim Verdunsten ihrer Lösungen als dickes gelbes Oel bleibt und langsam wieder amorph erstarrt. Reagirt schwach sauer.

			Claus.
43 C	216	64,29	64,28
24 H	24	7,14	7,60
12 O	96	28,57	28,12
$C^{36}H^{24}O^{12}$	336	100,00	100,00

Giebt bei der *trocknen Destillation* stechenden sauren Dampf und widrig riechendes Oel aus. — Schmilzt in kochendem *Wasser* ohne sich zu lösen, so auch in heissen verdünnten *Säuren.*

Treibt aus kohlensauren *Alkalien* Kohlensäure aus und bildet amorphe, in Wasser und Weingeist lösliche Salze. Das *Natronsalz* hält 8,5 bis 9,1 Proc. Natron (Rechn. für $C^{36}H^{23}NaO^{12}$ = 8,7 Proc. NaO). — Das *Kalksalz*, durch Zersetzung des Natronsalzes mit Chlorcalcium zu erhalten, bildet gelbe Flocken mit 7,8 Proc. Kalk (Rechn. für $C^{36}H^{23}CaO^{12}$ = 7,88 Proc. CaO). Die übrigen Salze sind unlöslich.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether.*

* Acrolammoniak (V, 90).

Hübner u. Geuther. *Ann. Pharm.* 114, 43.

Claus. *Ann. Pharm.* 130, 185.

Vergl. V, 86. Wird beim Zusammentreffen von Acrol mit Ammoniak gebildet.

Darstellung. 1. Man versetzt die erkältete Lösung von Acrol in dem gleichen Maass Aether oder absolutem Weingeist mit gesättigtem weingeistigen Ammoniak und fällt die Verbindung mit Aether. Hübner u. Geuther. — 2. Man leitet den beim Erhitzen von Glycerin mit 2-fach-schwefelsaurem Kali entwickelten Dampf in Ammoniakwasser, welches ihn völlig verschluckt, verjagt aus der gelben Lösung das überschüssige Ammoniak und fällt mit Aetherweingeist. Der Niederschlag vereinigt sich zum dicken Oel, welches man in Wasser löst und durch Verdunsten gewinnt. Claus.

Nach 1 amorphe, dem geronnenen Eiweiss ähnliche Masse, welche sich beim Trocknen neben Vitriolöl braunroth färbt und bei 100° weiter zersetzt. Geuther u. Hübner. Nach 2 hellrothes geschmack- und geruchloses Pulver. Claus.

	Neben Vitriolöl.		Hübner u. Geuther.	
12 C	72	60,00	60,2	60,7
N	14	11,67	10,2	
10 H	10	8,33	8,2	9,4
3 O	24	20,00	21,4	
$C^{12}NH^{10}O^3$	120	100,00	100,0	

Also aus 2 At. Acrol und 1 At. Ammoniak unter Austritt von 1 At. Wasser gebildet. Hübner u. Geuther.

Zersetzung. Schmilzt bei der *trocknen Destillation*, bläht sich auf, giebt viel Ammoniak und widrig riechenden Dampf aus, welcher sich zum gelben basischen Oel verdichtet; es bleibt viel Kohle. Das Oel ist nicht unverändert destillirbar, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, es bildet krystallisirbare Salze und ein in unregelmässigen Octaëdern anschiessendes Platindoppelsalz, welches (nicht frei von Platinsalmiak) im Mittel 22,88 Proc. C, 3,07 H, 33,27 Pt hält, nach Claus = $C^{12}NH^7$,HCl,$PtCl^2$ (Rechn. 24,1 Proc. C, 2,7 H, 33,1 Pt). Claus. — Aus der Lösung von Acrolammoniak in rother rauchender *Salpetersäure* fällt Wasser gelbe Flocken. Claus.

Frisch gefälltes Acrolammoniak löst sich langsam in *Wasser*, das getrocknete löst sich weniger. Geuther u. Hübner. — Quillt in wässrigem *Ammoniak* zur Gallerte auf und löst sich dann. Claus.

Aus seiner gelben oder rothen Lösung in kalten verdünnten *Säuren* wird es durch Alkalien unverändert gefällt, bei Anwendung conc. Säuren entbindet das Alkali Geruch nach flüchtigen Basen. Lange gewaschen quillt es in Säuren zur Gallerte auf und löst sich auch in conc. Salzsäure langsam. HÜBNER u. GEUTHER. Die sauren Lösungen sind nach CLAUS nur bei Concentration, dann in braunrothen Flocken fällbar, die durch Vereinigung mit Säuren erzeugten Salze sind braun amorph.

Neben Vitriolöl getrocknetes Acrolammoniak nimmt 23,4 Proc. trocknes *Salzsäuregas* auf (1 At. = 30,4 Proc. HCl) und löst sich dann leicht in Wasser. HÜBNER u. GEUTHER.

Chlorplatin-salzsaures Acrolammoniak. — Wird aus der salzsauren Lösung durch überschüssiges Zweifach-Chlorplatin in amorphen gelben Flocken gefällt. CLAUS.

			CLAUS.	
12 C	72	22,68	24,6	23,41
N	14	4,41		4,37
10 H	10	3,15	4,2	3,05
2 O	16	5,04		
Pt	99	31,18	29,3	
3 Cl	106,5	33,54		
$C^{12}NH^9O^2,HCl,PtCl^2$	317,5	100,00		

HÜBNER u. GEUTHER fanden von 29,7 bis 34,2 Proc. wechselnde Mengen Platin.

Chlorquecksilber fällt aus der salzsauren Lösung ein Doppelsalz. HÜBNER u. GEUTHER.

Acrolammoniak löst sich nicht in kaltem und langsam in warmem *Weingeist,* nicht in *Aether.*

Schwefelallylafer oder Knoblauchöl (V, 91).



$$C^6H^5S = C^6H^4,HS.$$

CAHOURS u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 102, 291.

E. LUDWIG. *Wien. Acad. Ber.* 53; *Krit. Zeitschr.* 9, 356; *Ann. Pharm.* 139, 121.

Bildung. Beim Einwirken von Jodallylafer auf Einfach-Schwefelkalium. CAHOURS u. HOFMANN.

Man tropft Jodallylafer in wenig überschüssiges weingeistiges Einfachschwefelkalium, fällt den unter heftiger Reaction gebildeten Afer mit Wasser und rectificirt, wo er bei 140° übergeht. Der so gebildete Schwefelallylafer hält 63,3 Proc. C, 8,9 H, er zeigt gegen Chlorquecksilber, Zweifach-Chlorplatin und Silbersalpeter das Verhalten des Knoblauchöls. CAHOURS u. HOFMANN.

Die Formel des Schwefelallylafers ist aus ähnlichen Gründen, wie die des Vinäthers (*Suppl.* 154) zu $C^{12}H^{10}S^2$ zu verdoppeln.

Der so dargestellte Schwefelallylafer fällt aus weingeistigem Silbersalpeter ohne erhebliche Abscheidung von Schwefelsilber den weissen krystallischen Niederschlag, welchen WERTHEIM als salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd (V, 83) aus Knoblauchöl erhielt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist wird derselbe in schönen Nadeln erhalten. Diese Nadeln sind *salpetersaures Silberoxyd mit*

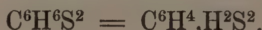
Schwefelallylafer, wie auch das aus ihrer Lösung in starkem Ammoniakwasser sich erhebende Oel (von 139 bis 141° Siedpunct, 4,1 Dampfdichte, mit 63,50 Proc. C, 8,86 H und 27,85 S), welches Wertheim für Allyloxyd (V, 82) hielt, Schwefelallylafer ist. E. Ludwig.

			Wertheim.	Ludwig.
12 C	72	15,86	16,22	16,08
10 H	10	2,20	2,26	2,57
2 S	32	7,05		7,11
2 N	28	6,17	6,35	
2 Ag	216	47,57	49,21	47,37
12 O	96	21,15		
$C^{12}H^{10}S^2,2(AgO,NO^5)$	454	100,00		

Wertheim fand deshalb zu viel Silber, weil er das beim Glühen des Salzes zurückbleibende Gemenge von Metall mit Schwefelsilber als Silber in Rechnung brachte. Auch erklärt sich seine Annahme, der Niederschlag halte Allyloxyd, noch daraus, dass er beim Vermischen von Knoblauchöl mit Silbersalpeter, wegen Gehalt des Knoblauchöls an Mehrfach-Schwefelallyl, stets die Abscheidung von Schwefelsilber beobachtete und dieses durch Umsetzung von Schwefelallylafer mit Silbersalpeter entstanden glaubte. Ludwig.

Knoblauchöl bildet mit Salpetersäure Ameisensäure und Oxalsäure. Hlasiwetz (*J. pr. Chem.* 51, 357).

* Allylmercaptan (V, 96).



$$C^6H^6S^2 = C^6H^4,H^2S^2.$$

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 292.

Wird durch Einwirkung von Jodallylafer auf Hydrothion-Schwefelkalium erzeugt. — Siedet bei 90°, riecht nach Knoblauch und ätherartig. — Bildet mit conc. Salpetersäure rothe Dämpfe und, indem sich die Flüssigkeit röthet, eine Säure, deren Barytsalz in glänzenden Nadeln anschiesst. — Wirkt heftig auf Quecksilberoxyd, in kochendem Weingeist lösliche perlglänzende Schuppen von Allylmercaptum-Quecksilber bildend.

			Cahours u. Hofmann.
6 C	36	48,65	48,78
6 H	6	8,11	8,26
2 S	32	43,24	
$C^6H^6S^2$	74	100,00	

* Dreifach-Schwefelallyl (V, 96).



$$?\,C^6H^5S^3.$$

Löwig (u. M. Schulz). *J. pr. Chem.* 79, 441; *Lieb. Kopp* 1860, 497.

Wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Jodvinafer erzeugt. $C^4H^5J + C^2S^4 + 2Na = C^6H^5S^3 + NaJ + NaS$.

Man schüttelt fast festes Natriumamalgam mit so viel eines Gemenges von 1 Th. Schwefelkohlenstoff mit 2 Th. Jodvinafer, dass das Amalgam bedeckt ist, und mit etwas Weingeist in einem mit dem Rückflusskühler verbundenen Kochglase, bis die unter Freiwerden von Wärme vor sich gehende

Einwirkung beendigt ist, zieht mit Aether aus, vermischt mit Wasser und destillirt im Wasserbade ab. Aus dem Rückstande scheidet sich das Dreifach-Schwefelallyl als Oel, welches man durch Rectificiren und Abheben des zwischen 180 und 190° übergehenden Antheils, jedoch nicht ganz rein erhält, oder mit Wasserdämpfen destillirt.

Eigenschaften. Schwefelgelbes durchsichtiges stark lichtbrechendes und dünnflüssiges Oel, welches widrig nach Knoblauch und Asafoetida riecht und süsslich anisartig schmeckt. Spec. Gew. 1,012 bei 15°. Kocht unter einiger Zersetzung bei 188°.

			Löwig. a.	Löwig. b.
6 C	36	40,45	40,38	39,47
5 H	5	5,62	6,20	6,06
3 S	48	53,93	54,13	53,65
$C^6H^5S^3$	89	100,00	100,71	99,18

a mit Wasserdampf, b bei 188° übergegangen.

Wird durch rauchende *Salpetersäure* heftig angegriffen, wobei Entzündung eintreten kann. — *Chlor, Brom* oder *Chlorkalk* wirken heftig ein, Chlorkalk zerstört den Geruch. — Wird nicht durch *Natrium* angegriffen, auch nicht durch *Kalihydrat, Einfach-Schwefelkalium, Hydrothion-Ammoniak, Quecksilberoxyd.*

Aus weingeistigem Dreifach-Schwefelallyl fällt weingeistiges *Chlorquecksilber* weissen Niederschlag, welcher sich in warmem Weingeist löst und beim Erkalten wieder ausscheidet.

			Löwig.
6 C	36	3,99	
5 H	5	0,55	
3 S	48	5,32	5,33
6 Hg	600	66,52	66,77
6 Cl	213	23,62	22,80
$C^6H^5S^3 + 6HgCl$	902	100,00	

Dreifach-Schwefelallyl mischt sich mit *Schwefelkohlenstoff, Weingeist* und *Aether.*

* Jodallylafer (V, 96).



$C^6H^5J = C^6H^4,HJ.$

Berthelot u. de Luca. *Compt. rend.* 39, 745; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 257; *Ann. Pharm.* 92, 306. — *Compt. rend.* 42, 233; *Ann. Pharm.* 100, 359. — *Chim. organ.* 1, 133.

Zinin. *Petersb. Acad. Bull.* 13, 360; *Ann. Pharm.* 96, 361.

Cahours u. Hofmann. *Compt. rend.* 42, 217; *N. Phil. Mag. J.* 12, 309; *Ann. Pharm.* 102, 285.

Erlenmeyer. *Krit. Zeitschr.* 1861, 362.

Linnemann. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 257.

Allyljodür. Früher als *Jodpropylen, Jodpropylenyl* bezeichnet.

Bildung. 1. Aus Allylalkohol durch Jodphosphor oder Hydriodsäure. — 2. Aus Glycerin beim Einwirken von Zweifach- oder Dreifach-Jodphosphor, Berthelot u. de Luca, beim Destilliren mit wässriger Hydriodsäure, von welcher ein Ueberschuss aber Jodisopropylafer bilden würde. Erlenmeyer. S. auch Glycerin.

Darstellung. 1. Man bereitet durch Auflösen von 25 Gramm Phosphor und 200 Gr. Jod in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten der Lösung im Kohlensäurestrom Zweifach-Jodphosphor, erwärmt 50 Gramm desselben mit gleichviel Glycerin und reinigt das Uebergehende durch gebrochene Destillation. BERTHELOT u. DE LUCA. — 2. Man mischt 30 Gramm Jodpulver mit 46 Gr. Glycerin, trägt allmählich 15 bis 20 Gr. Phosphor ein und destillirt. CLAUS (*Ann. Pharm.* 131, 59).

DRAGENDORFF's (*Chem. Centr.* 1862, 543) Weise liefert Jodisopropylafer. WOIEIKOFF (*Krit. Zeitschr.* 1863, 80).

Der so (nach BERTHELOT's Weise) erhaltene Jodallylafer hält kleine Mengen Jodisopropylafer, welche den Siedpunct auf 95 bis 105° erniedrigen und nicht durch gebrochene Destillation abgeschieden werden können. Zu ihrer Entfernung verwandelt man den Jodallylafer durch Schütteln seiner weingeistigen Lösung mit Quecksilber in krystallisches Jodquecksilberallyl, reinigt durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist, zerlegt die mit Weingeist zerriebenen Krystalle durch Verreiben und Destilliren mit 2 At. Jod und scheidet aus dem Destillat den Afer durch Vermischen mit Wasser. LINNEMANN.

Eigenschaften. Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,848 spec. Gew. bei 12°, 1,839 bei 14°. LINNEMANN (1,789 spec. Gew. bei 16°, BERTHELOT u. DE LUCA). Kocht bei 0,737 Meter Quecksilberdruck bei 101 bis 102°, LINNEMANN, bei 101°, BERTHELOT u. DE LUCA, ohne Jod abzuscheiden, aber der wasserhaltige Afer kocht unter Jodausscheidung bei 80 bis 90°. LINNEMANN. Riecht äther- und lauchartig, im reinen Zustande angenehmer als roh. Schmeckt anfangs schwach süss, dann brennend.

			BERTHELOT u. DE LUCA.	LINNEMANN.
6 C	36	21,42	21,5	21,18
5 H	5	2,97	3,2	3,25
J	127	75,59	75,7	76,01
C^6H^5J	168	100,00	100,4	100,44

Zersetzungen. 1. Bräunt sich rasch beim Stehen an der *Luft* oder am *Lichte.* — 2. Der Dampf durch ein glühendes Rohr geleitet, erzeugt Propylen und Vinegas, kein Allylen, und scheidet Kohle ab. OPPENHEIM (*Compt. rend.* 62, 1085). — 3. Wird durch *Wasserstoff* im Entstehungszustande, nämlich durch Zink und Salzsäure, in Propylen verwandelt. In gleicher Weise wirkt Quecksilber mit Salzsäure, BERTHELOT u. DE LUCA, und zwar indem zunächst Jodquecksilberallyl entsteht, welches sich mit Salzsäure weiter zerlegt. $C^6H^5JHg^2 + HCl = C^6H^6 + HgJ + HgCl$. LINNEMANN. — 4. Erhitzt sich beim Einleiten von *Hydriod,* scheidet Jod aus und wird zu Jodisopropylafer. SIMPSON (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 533).

Wässrige Hydriodsäure von 1,9 spec. Gew. erzeugt bei 275° Propylwasserstoff, dem etwa 1/6 Wasserstoff beigemengt ist. BERTHELOT (*Par. Soc. Bull.* (2) 7, 56). — 5. Bildet mit 1½ Th. *Brom* Dreifach-Bromallyl. WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 91). — 6. Wird durch heisses *Vitriolöl* unter Entwicklung von etwas Propylen verkohlt, durch rauchende Salpetersäure mit Jodabscheidung zersetzt. BERTHELOT u. DE LUCA.

7. Wird durch *Ammoniakwasser* bei Mittelwärme in Hydriod-Allylamin und Jod-Quadriallylammonium verwandelt. CAHOURS u. HOFMANN. BERTHELOT u. DE LUCA erhielten durch 40-stündiges Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 100° Hydriod-(Iso-)Propylamin, (etwa weil ihr Jodallylafer Jodisopropylafer hielt? KR.), welches sie mit Kalilauge destillirten. Als hierauf die rückständige Flüssigkeit mit Salzsäure zur Trockne verdunstet wurde, erschienen lange dunkelviolette Nadeln mit 61,6 bis 70 Proc. Jod, nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether löslich.

8. *Natrium* erzeugt aus Jodallylafer Allyl, BERTHELOT u. DE LUCA; so wirkt auch durch Wasserstoff reducirtes *Eisen* in 8 Tagen bei Tageslicht. LINNEMANN. S. auch WOIEIKOFF (*Krit. Zeitschr.* 7, 143). — 9. Durch Vereinigung mit *Quecksilber* wird Jodquecksilber-Allyl erzeugt. ZININ.

10. Zerlegt sich durch doppelte Affinität mit *Einfach-Schwefelkalium* zu Schwefelallyl, mit *Hydrothion-Schwefelkalium* zu Allylmerkaptan, mit *Quecksilberoxyd* zu Allyläther, mit *Kaliumalkoholat* zu Aethylallyläther (mit *Cyankalium* zu Cyanallylafer, CLAUS), mit *essigsaurem, oxalsaurem, cyansaurem Silberoxyd* und anderen Silbersalzen zu Allylestern. CAHOURS u. HOFMANN. — 11. *Arsenkalium* erzeugt stinkende Flüssigkeiten von allmählich steigendem Siedpunct, auch Krystalle, wohl von Jod-Quadriallylarsonium = 4 (C^6H^5)AsJ. CAHOURS u. HOFMANN. *Kakodyl* bildet Jodbimethylbiallylarsonium und Jodkakodyl. CAHOURS (*Ann. Pharm.* 122, 213). *Suppl.* 127. — 12. *Anilin* erhitzt sich mit Jodallylafer und wird zu Hydriod-Allylanilin. SCHIFF (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 364).

13. Wird durch *Zinkmethyl* erst bei Gegenwart von Natrium bei 120° lebhaft angegriffen und meist geschwärzt; ein farblos gebliebenes Gemenge lieferte einen mit Hydriod verbindbaren Kohlenwasserstoff C^8H^8. — Ein Gemenge von Jodallylafer und *Jodformafer* mit Aether und *Natrium* bildet beim Erhitzen Butylen oder eine isomere Verbindung. S. Methylallyl beim Butylen. WURTZ (*Compt. rend.* 64, 1088; *Krit. Zeitschr.* 10, 429).

14. Ein Gemenge von Jodallylafer mit *Zinkäthyl* scheidet beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre Jodzink aus, und lässt beim Oeffnen des erkälteten Rohres Gase austreten; es bleibt eine Flüssigkeit, welche durch Erhitzen mit Kalium vom überschüssigen Jodallylafer befreit, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen darstellt. Unter den Gasen sind mit Brom verbindbares Vine- und Propylen-

gas, nicht damit verbindbares Aethyl und Aethylwasserstoff, auch wird ein Theil derselben von Chlorkupfer-Ammoniak nach Art des Acetylens verschluckt. Aus den flüssigen Kohlenwasserstoffen sind durch gebrochene Destillation zu sondern: Allyl, das Meiste betragend, Amylwasserstoff und Amylen, oder doch ein mit Amylen isomerer Kohlenwasserstoff, dessen Verhalten von dem des Amylens nicht unterschieden werden konnte. WURTZ (*Compt. rend.* 54, 387 und 56, 354; *Ann. Pharm.* 123, 203 und 127, 55).

Jodallylafer löst sich in *Weingeist* und *Aether*, nicht in *Wasser*. BERTHELOT u. DE LUCA.

Jodquecksilberallyl. — Jodallylafer vereinigt sich beim Schütteln mit Quecksilber zur gelben Krystallmasse, welche aus heissem Weingeist in weissen silberglänzenden Schuppen anschiesst. — Färbt sich am Lichte gelb, [zersetzt sich feucht auch im Dunkeln, BIGOT u. FITTIG (*Ann. Pharm.* 141, 171)] sublimirt bei 100° in weissen glänzenden Tafeln, schmilzt bei 135° (133 bis 135°, LINNEMANN) und gesteht krystallisch, bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein, ZININ, wobei Allyl, Jodquecksilber und Quecksilber gebildet werden. LINNEMANN.—Bildet mit Hydrothion Jodschwefelquecksilber und Propylen, mit Hydriod Jodquecksilber und Propylen ($C^6H^5JHg^2 + HJ = C^6H^6 + 2HgJ$); Jod setzt unter Bildung von Jodquecksilber Jodallylafer in Freiheit ($C^6H^5JHg^2 + 2J = C^6H^5J + 2HgJ$). LINNEMANN. Silbersalpeter fällt alles Jod als Jodsilber, auch Silberoxyd erzeugt beim Eintragen in die weingeistige Lösung Jodsilber und bildet eine stark alkalische Flüssigkeit, welche Säuren neutralisirt und beim Verdunsten einen in Wasser löslichen Syrup lässt, wohl das dem Jodquecksilberallyl entsprechende Oxydhydrat. ZININ. — Löst sich kaum in Wasser, schwierig in kaltem Weingeist. ZININ. Löst sich in Aether. CLAUS.

	Krystalle.		ZININ.	LINNEMANN.
6 C	36	9,78	9,59	
5 H	5	1,35	1,38	
J	127	34,51	34,49	34,94
2 Hg	200	54,36		54,59
$C^6H^5Hg^2J$	368	100,00		

* Hydriod-Allylen (V, 96).

SEMENOFF. *Compt. rend.* 61, 646; *Krit. Zeitschr.* 8, 724.

OPPENHEIM. *Compt. rend.* 61, 855; *Krit. Zeitschr.* 8, 719; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 436.

a. *Einfach.* $C^6H^5J = C^6H^4,HJ$. — Wird aus Zweifach-Hydriod-Allylen durch kaltes weingeistiges Kali erzeugt und aus dem Destillat durch Wasser geschieden. — Farbloses lichtbrechendes Oel von starkem angenehmen Geruch. Kocht bei 82°, SEMENOFF,

bei 93 bis 103°. OPPENHEIM. Spec. Gew. bei 0° = 1,8346, bei 16° = 1,8028. SEMENOFF. Bildet nicht, wie der isomere Jodallylafer, mit Brom Dreifach-Bromallyl. OPPENHEIM.

			OPPENHEIM. 93 bis 103°.
6 C	36	21,42	21,43
5 H	5	2,97	3,51
J	127	75,61	76,14
C^6H^4,HJ	168	100,00	101,08

Isomer mit Jodallylafer (*Suppl.* 541).

b. *Zweifach.* $C^6H^6J^2 = C^6H^4,2HJ$. — Allylen vereinigt sich unter Freiwerden von Wärme mit conc. wässrigem Hydriod zu dieser Verbindung, nach SEMENOFF nur dann, wenn es völlig rein ist. — Schweres riechendes Oel von 2,15 spec. Gew. bei 0°, OPPENHEIM, 2,4458 bei 0°, SEMENOFF. Mit Wasserdampf oder im Gasstrome flüchtig, SEMENOFF, zerfällt beim Destilliren für sich unter Freiwerden von Jod. Färbt sich am Lichte. Bildet mit essigsaurem Kali ein Harz. OPPENHEIM. Löst sich wenig in Weingeist, leicht in Aether.

			OPPENHEIM.
6 C	36	12,16	12,72
6 H	6	2,02	2,00
2 J	254	85,82	86,34
C^6H^4,H^2J^2	296	100,00	101,06

* Zweifach-Jodallylen (V, 96).



$C^6H^4J^2 = C^6H^4,J^2$.

A. OPPENHEIM. *Compt. rend.* 58, 1047; *Ann. Pharm.* 132, 126. — *Compt. rend.* 61, 855; *Krit. Zeitschr.* 8, 718; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 434; *Lieb. Kopp* 1865, 492.

Allylenjodid. Man setzt Allylen mit wässrigem Zweifach-Jodkalium gemischt 2 Monate dem Sonnenlichte aus und wäscht das Product mit Kalilauge.

Schwach gefärbtes Oel von 2,62 spec. Gew. bei 0°, 198° Siedpunkt. — Färbt sich am Lichte braun. — Wird durch essigsaures oder oxalsaures Silberoxyd selbst in der Wärme sehr schwierig angegriffen, endlich (bei Gegenwart von Aether und Eisessig) verkohlt. Weingeistiges essigsaures Kali erzeugt Essigvinester und Allylen. Wohl so: $3C^6H^4J^2 + 6C^4H^3KO^4 + 6C^4H^6O^2 = 3C^6H^4$ (Allylen) $+ 6(C^4H^5O,C^4H^3O^3) + 5KJ + KO,JO^5 + 6HO$. BEILSTEIN (*Krit. Zeitschr.* 8, 719).

			OPPENHEIM.
6 C	36	12,28	11,54
4 H	4	1,37	1,68
2 J	254	86,33	
C^6H^4,J^2	294	100,00	

* Hydrobrom-Acrol (V, 96).



$C^6BrH^5O^2 = C^6H^4,O^2,HBr.$

Linnemann. *Ann. Pharm.* 125, 314.

Bei allmählichem Eintragen von feuchtem Silberoxyd zu Bromaceton (*Suppl.* 263) unter Wasser, so lange noch Bromsilber erzeugt wird, bleiben nach dem Abfiltriren der sauren, Acrol und Propionsäure haltenden Flüssigkeit beim Bromsilber durch Aether auszuziehende Nadeln zurück. Diese entwickeln beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Acrolgeruch und erzeugen Hydrobromsäure, so auch beim Erhitzen. Sie bilden, wenn man sie mit einem Stück Kali erhitzt, Bromkalium und lassen eine Flüssigkeit übergehen, welche zu schönen Krystallen, wohl von Metacrol erstarrt. Also sind die Nadeln für Hydrobrom-Acrol zu halten. Linnemann.

* Bromallylen (V, 96).

Oppenheim. *Compt. rend.* 58, 1047; 61, 855.
Borsche u. Fittig. *Ann. Pharm.* 133, 120.
Pfeffer u. Fittig. *Ann. Pharm.* 135, 357.
Linnemann. *Ann. Pharm.* 136, 56.

a) *Zweifach.* C^6H^4,Br^2. — Wird neben Vierfach-Bromallylen beim Eintropfen von Brom in eine mit Allylen gefüllte Flasche erhalten und durch gebrochene Destillation geschieden. Oppenheim. Oder man leitet das aus Allylenkupfer durch verdünnte Salzsäure entwickelte Gas bei Lichtabschluss in erkältetes Brom, entfernt das überschüssige Brom durch Natronlauge, trocknet und rectificirt. Pfeffer u. Fittig. — Wird auch durch Erhitzen von Zweifach-Brom-Monobrompropylen mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 120° gebildet, geht beim Destilliren des Röhreninhalts mit der Essigsäure über und wird durch Vermischen mit Wasser und theilweises Neutralisiren aus dem Destillat gefällt. Linnemann.

Farblose Flüssigkeit von Gewürzgeruch und süssem Geschmack. Spec. Gew.: 2,05 bei 0° Oppenheim, 2,00 bei 15° Borsche u. Fittig, 1,98 bei 15° Linnemann, 1,94 bei 18° Pfeffer. Siedpunkt: 132° Oppenheim, 130 bis 131° Borsche, 127 bis 131° Linnemann. — Bildet mit Natrium Allylen. Linnemann. Verhält sich gegen Silbersalze wie Zweifach-Jodallylen. Oppenheim. — Löst sich nicht in Wasser.

			Borsche.	Pfeffer.
6 C	36	18	17,59	17,71
4 H	4	2	2,36	2,02
2 Br	160	80	80,08	79,99
$C^6H^4Br^2$	200	100	100,03	99,72

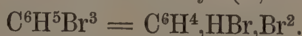
Auch Cahours' Bibrompropylen von 120° Siedpunkt scheint hierher zu gehören. Linnemann.

b. *Vierfach.* C^6H^4,Br^4. — Man lässt Zweifach-Bromallylen mit seinem Maass Brom vermischt eine Woche im Dunkeln stehen, entfernt das überschüssige Brom durch Hinstellen neben Natron-

lauge und trocknet neben Vitriolöl. Pfeffer u. Fittig. — Farbloses schweres dickflüssiges Oel von 2,94 spec. Gew. bei 0°, welches bei mittlerem Luftdruck bei 225 bis 230° unter Ausgabe von Hydrobrom siedet, unzersetzt bei 1 Centim. Quecksilberdruck zwischen 110 und 130°. — Quecksilber wirkt bei 100° nicht ein und verkohlt bei 130°. Bildet mit weingeistigem essigsauren Kali Bromkalium und Tribrompropylen. Oppenheim. $C^6H^4Br^4 + C^4H^3KO^4 + C^4H^6O^2 = C^6H^3Br^3 + KBr + C^4H^5O,C^4H^3O^3 + 2HO$. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist.

			Borsche.	Pfeffer.
6 C	36	10,00	11,13	9,90
4 H	4	1,11	1,41	1,04
4 Br	320	88,89	88,35	89,22
$C^6H^4Br^4$	360	100,00	100,88	100,16

* Dreifach-Bromallyl (V, 96).



$C^6H^5Br^3 = C^6H^4,HBr,Br^2$.

Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 84; *Ann. Pharm.* 104, 242; *Lieb. Kopp* 1857, 460. — *Compt. rend.* 44, 780; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 94; *Ann. Pharm.* 102, 339; *Lieb. Kopp* 1857, 475. S. auch *Compt. rend.* 45, 248; Berthelot. *Compt. rend.* 45, 178 und 304.

Isotribromhydrin. Berthelot. *Tribromallyl.*

Bildung. Durch Behandeln von Jodallylafer mit Brom.

Man tropft 1½ Th. Brom zu erkältetem Jodallylafer, giesst am anderen Tage von den Jodkrystallen ab, wäscht die Flüssigkeit mit Kalilauge und Wasser, trocknet und destillirt. Das unter Entwicklung von Joddämpfen übergehende gefärbte Oel liefert nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser bei nochmaligem Destilliren zwischen 200 und 220° eine Flüssigkeit, welche in der Kältemischung erstarrt und durch Abgiessen des flüssig Gebliebenen, Schmelzen und Destilliren der Krystalle gereinigt wird. Wurtz.

Eigenschaften. Farblose neutrale Flüssigkeit, welche bei 217 bis 218° siedet und unter 10° krystallisch erstarrt. Bei langsamem Erkälten erscheinen glänzende schöne Säulen von 16° Schmelzpunkt. Spec. Gew. = 2,436 bei 13°. Riecht nicht unangenehm. Wurtz.

			Wurtz. Mittel.
6 C	36	12,81	13,08
5 H	5	1,78	1,75
3 Br	240	85,41	84,34
$C^6H^5Br^3$	381	100,00	99,17

Zersetzungen. 1. Bildet beim Erhitzen mit weingeistigem *Ammoniak* Hydrobrom-Ammoniak und Bibromallylamin. $2C^6H^5Br^3 + 5NH^3 + C^{12}NBr^2H^9 + 4NH^4Br$. Simpson. (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 130). — 2. *Natrium* wirkt lebhaft ein, aber entzieht schwierig alles Brom, ausser anderen Producten wenig Biallyl bildend. Berthelot. — 3. Bei anhaltendem Kochen mit *weingeistigem Kali* wird Propargyläthyläther nebst Spuren Allylen gebildet. Liebermann. (*Ann.*

Pharm. 135, 280). — 4. Zugleich mit *Kupfer*, Jodkalium und Wasser auf 275⁰ erhitzt, bildet Dreifach-Bromallyl Propylen, Propylwasserstoff und Kohlensäure. BERTHELOT. (*Chim. organ.* 2, 132). — 5. Bildet bei mehrstündigem Erhitzen mit Weingeist und *Silberoxyd* auf 100⁰ Bromsilber, Metall und 3 organische Producte, jedoch kein Glycerin. Es sind wenig Zweifach-Bromallylen, mehr eines bei 200⁰ siedenden Oels und ein Silbersalz, welches glycerinsaures Silberoxyd zu sein scheint. LINNEMANN. (*Ann. Pharm.* 136, 58). — 6. Wirkt leicht auf *essigsaures Silberoxyd* unter Bildung von Triacetin, welches durch Barytwasser in essigsauren Baryt und Glycerin zerlegt wird. WURTZ. — 7. Zerlegt sich beim Erhitzen mit weingeistigem *Cyankalium* in Bromkalium und Dreifach-Cyanallyl, welches unrein, als schwarzbraune, in Wasser lösliche Masse erhalten wird, aus welcher kochende Kalilauge Tricarballylsäure erzeugt. SIMPSON (*Ann. Pharm.* 128, 351).

* Chlorallylafer (V, 96).


$C^6H^5Cl = C^6H^4,HCl$.

OPPENHEIM. *Compt. rend.* 62, 1085; *Par. Soc. Bull.* (2) 6, 3; *Krit. Zeitschr.* 9, 338; *J. pr. Chem.* 98, 499.

Bildung. 1. Aus Allylalkohol und Fünffachchlorphosphor. CAHOURS u. HOFMANN (*Compt. rend.* 42, 217). — 2. Aus Jodallylafer und Chlorquecksilber oder aus Oxalallylester durch Chlorcalcium. OPPENHEIM.

Man erhitzt Oxalallylester mit weingeistigem Chlorcalcium auf 100⁰ und destillirt nach Zusatz von Wasser, wo der Chlorallylafer zuerst übergeht. — Oder man kocht Jodallylafer mit dem gleichen Maass Weingeist und mit Chlorquecksilber am Rückflusskühler, destillirt und fällt das Destillat mit Wasser. Der Chlorallylafer ist durch gebrochene Destillation vom zuerst übergehenden Vinäther und zuletzt übergehenden Aethylallyläther zu trennen.

Spec. Gew. bei 0⁰ = 0,934. Siedpunkt = 44 bis 45⁰. — Wirkt auf weingeistiges Kali unter 100⁰, Aethylallylaether bildend.

			OPPENHEIM.
6 C	36	47,06	47,41
5 H	5	6,54	6,64
Cl	35,5	46,40	
C^6H^5Cl	76,5	100,00	

Verschieden vom isomeren Monochlorpropylen.

* Acroleïnchlorid (V, 96).


$C^6H^4Cl^2 = C^6H^4,Cl^2$.

HÜBNER u. GEUTHER. *Ann. Pharm.* 114, 36.
ARONSTEIN. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 181.
GEUTHER. *Krit. Zeitschr.* 8, 24.

Man lässt zu 3 Th. erkältetem Fünffachchlorphosphor allmählich 1 Th. Acrol fliessen, destillirt nach erfolgter Einwirkung

den unter 110⁰ siedenden Antheil des Productes ab und schüttelt die übergegangene sowohl wie die rückbleibende Flüssigkeit wiederholt mit neuen Mengen Wasser. Das hierdurch von Chlorphosphorsäure befreite Oel wird entwässert und der gebrochenen Destillation unterworfen, wo unter 90⁰ Acroleïnchlorid übergeht, dem bei 102⁰ Epibichlorhydrin und später Trichlorhydrin folgt. HÜBNER u. G. GEUTHER.

Farbloses Oel vom Geruch und Geschmack des Chloroforms. Spec. Gew. 1,17 bei 24⁰5; corr. Siedp. 84⁰4. HÜBNER u. GEUTHER.

			HÜBNER u. GEUTHER.
6 C	36	33,43	32,4
4 H	4	3,60	4,0
2 Cl	71	63,97	63,9
$C^6H^4Cl^2$	111	100,00	100,3

Erwärmt sich beim Einleiten von *Chlor* und bildet Krystalle. — Wird durch *Salpetersäure* langsam oxydirt. — Bildet beim Erhitzen mit wässrigem oder weingeistigem *Ammoniak* Salmiak und Acrol-Ammoniak. — Scheidet aus warmem wässrigen *Silbersalpeter* Chlorsilber. — Wird durch Kochen mit *Natrium* kaum verändert. HÜBNER u. GEUTHER. — Beim Erhitzen von Acroleïnchlorid mit überschüssigem weingeistigen Kali wird Chlorkalium abgeschieden, es werden wenig eines flüchtigen lauchartig riechenden Products mit 46,8 Proc. Chlor, wohl C^6H^3Cl (Rechn. = 47,6 Proc. Cl), mehr Hydrochlor-Aethylglycidäther oder bei weitergehender Einwirkung des Kalis Biäthylglycidäther gebildet. GEUTHER.

* Hydrochlor-Acrol (V, 96).



$C^6H^5ClO^2 = C^6H^4,O^2,HCl.$

GEUTHER u. CARTMELL. *Ann. Pharm.* 112, 3.

Salzsaures Acroleïn.

Man leitet trocknes Salzsäuregas in wasserfreies erkältetes Acrol, so lange davon aufgenommen wird, befreit das Product durch Waschen mit kaltem Wasser von Salzsäure und Acrol und entwässert es durch Hinstellen neben Vitriolöl, wobei es allmählich zur Krystallmasse wird.

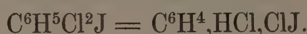
Weisse Nadeln, welche bei 32⁰ zum dicken Oel schmelzen und langsam wieder krystallisch werden. Riecht schwach, vom Acrol verschieden.

			GEUTHER u. CARTMELL. Mittel.
6 C	36	38,92	39,32
5 H	5	5,41	5,78
Cl	35,5	38,37	36,04
2 O	16	17,30	18,86
$C^6H^4O^2$,HCl	95,5	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Feuchtes Hydrochlor-Acrol entwickelt bei 100°, auch im Wasserstoffstrome, Acrol und Salzsäure, während der Rest sich färbt und verharzt. — 2. Zerfällt bei der *trockenen Destillation* in Acrol und Salzsäure. — 3. Löst sich in *Vitriolöl* mit dunkler Farbe, beim Erwärmen Salzsäure entwickelnd, in kochender conc. *Salpetersäure* unter Entwicklung rother Dämpfe, in rauchender *Salzsäure* unter Freiwerden von Acrol. Auch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure entwickeln Acrol, nicht aber Essigsäure. — 4. Wird durch *Fünffachchlorphosphor* in der Kälte kaum angegriffen, beim Erwärmen unter Salzsäureentwicklung in Trichlorhydrin verwandelt. GEUTHER (*Krit. Zeitschr.* 8, 29). — 5. Verwandelt sich beim Erhitzen mit *Ammoniakwasser* in Acrolammoniak und Salmiak. — 6. Bildet beim Erhitzen mit *Kalihydrat* Metacrol, GEUTHER u. CARTMELL, ausserdem werden unter Wasserstoffentwicklung essigsaures und ameisensaures Salz gebildet. GEUTHER. *Weingeistiges Kali* bildet beim Erhitzen Chlorkalium und ein farbloses Harz, wohl Acrolharz. — 7. Reducirt aus kochendem *Silberoxydammoniak* sehr langsam Metall. — 8. Weingeistiges *Aldehydammoniak*, welches man in äquivalenter Menge mit Hydrochloracrol auf 100° erhitzt, bildet Salmiak und eine braune flüssige Masse.

Löst sich nicht in *Wasser* und zersetzt sich nicht beim Kochen damit. Wird durch verdünnte *Alkalien* nicht verändert, vereinigt sich nicht mit *Chlorplatin.* — Löst sich in *Weingeist* und *Aether,* beim Verdunsten als Oel bleibend.

* Jodobichlorallyl (V, 96).



$$C^6H^5Cl^2J = C^6H^4,HCl,ClJ.$$

SIMPSON. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 13, 540; *Ann. Pharm.* 136, 141.

Jodallylafer vereinigt sich beim Schütteln mit wässrigem Chlorjod und bildet beim Erwärmen ein dunkles Oel, welches man vom überschüssigen Chlorjod trennt, mit Kalilauge und Wasser wäscht, destillirt und durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt.

Farbloses in Wasser unlösliches Oel von süssem und beissendem Geschmack, 205 bis 210° Siedpunkt, dabei etwas Jod ausscheidend.

			SIMPSON.
6 C	36	15,06	15,49
5 H	5	2,09	2,25
2 Cl	71	29,70	
J	127	53,15	
C^6H^5Cl,ClJ	239	100,00	

* Bromchlorallylen (V, 96).



$C^6H^4BrCl = C^6H^4,BrCl.$

FRIEDEL. *Par. Soc. Bull.* 1859, 26; *Ann. Pharm.* 112, 237.

Wird aus Zweifach-Brom-Monochlorpropylen durch weingeistiges Kali oder Silbersalze erzeugt. Kocht gegen 105°.

			FRIEDEL.
6 C	36	23,16	23,47
4 H	4	2,58	2,85
Cl	35,5	22,82	
Br	80	51,44	
C^6H^4ClBr	155,5	100,00	

* Allylschwefelsäure (V, 96).



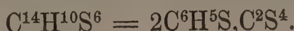
$C^6H^6S^2O^8 = C^6H^6O^2,S^2O^6.$

CAHOURS u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 102, 293.

Sulfallylsäure.

Die durch Eintropfen von Allylalkohol in das gleiche Maass Vitriolöl erhaltene Mischung liefert nach dem Verdünnen und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt weisse glänzende Krystalle von allylschwefelsaurem Baryt; auch mit Bleioxyd und Strontian werden lösliche Salze erhalten. — Das *Barytsalz* hält 33,11 Proc. Barium, der Formel $C^6H^5BaO^2,S^2O^6$ entsprechend (Rechn. = 33,33 Proc. Ba).

* Schwefelkohlenstoff-Schwefelallylafer (V, 96).



$C^{14}H^{10}S^6 = 2C^6H^5S,C^2S^4.$

HUSEMANN. *Ann. Pharm.* 126, 297.

Sulfokohlensäure-Allyläther. — Aus Jodallylafer und Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium. — Gelbes, widrig riechendes Oel von 170 bis 175° Siedpunkt, 0,943 spec. Gew.

* Cyanallyl (V, 96).



$C^8NH^5 = C^6H^4,HCy.$

WILL u. KÖRNER. *Ann. Pharm.* 125, 270.

CLAUS. *Ann. Pharm.* 131, 59.

Bereits von CAHOURS u. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 102, 309) dargestellt, aber nicht untersucht. — LIEKE's abweichende Angaben über ein durch Erhitzen von Jodallylafer mit Cyansilber erhaltenes Cyanallyl s. *Ann. Pharm.* 112, 316.

Vorkommen und Bildung. 1. Bei der Zerlegung des myronsauren Kalis durch Myrosin, daher häufig im käuflichen Senföl, welches dann einen beim Rectificiren zuerst übergehenden leichten Antheil hält, wie schon ROBIQUET u. BUSSY (V, 213) bemerkten. WILL erhielt früher von ZEISE Senföl, welches frei von Cyanallyl war, aber fand später in leichtem Senföl viel und in schwerem weniger davon. Da nun Schwefelcyanallyl bei längerem Stehen oder Destilliren mit Wasser Schwefel abscheidet

und Cyanallyl erzeugt, so wirkt vielleicht öfteres Destilliren oder Anwendung einer Metallblase dabei mit. WILL u. KÖRNER.

Auch bei vielen anderen Zersetzungen bildet myronsaures Kali Cyanallyl, so insbesondere, wenn man die beim Zusammentreffen mit Silbersalpeter entstehende Verbindung, $C^8NH^5Ag^2S^4O^8$, mit Hydrothion oder mit Salzsäure zersetzt, wobei gleichzeitig Schwefel und Schwefelsäure entstehen. WILL u. KÖRNER.

2. Beim Kochen von Jodallylafer mit weingeistigem Cyankalium. CLAUS.

Darstellung. Man sondert durch gebrochene Destillation aus leichtem käuflichen Senföl den zwischen 112 und 120° übergehenden Antheil, verwandelt das noch beigemengte Schwefelcyanallyl durch 12-stündiges Hinstellen mit verdünntem wässrigen Ammoniak in Thiosinnamin und rectificirt das abgegossene Oel für sich, dann noch mit etwas Schwefelsäure. WILL u. KÖRNER. — 2. Man fällt wässriges myronsaures Kali (oder die bei Darstellung dieses Salzes erhaltenen Mutterlaugen) mit Silbersalpeter, zerlegt den gewaschenen Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, beseitigt das sich ausscheidende Gemenge von Schwefelsilber und Schwefel und destillirt das Filtrat, wobei das Cyanallyl zuerst übergeht und durch Abheben, Trocknen und Rectificiren der Oelschicht gewonnen wird. WILL u. KÖRNER.

3. Man erhitzt Jodallylafer mit weingeistigem Cyankalium 8 bis 10 Stunden oder so lange im Wasserbade, als Wasser die Lösung noch trübt, giesst vom Jodkalium ab und destillirt den Weingeist ab, wo Cyanallyl bleibt. CLAUS.

Eigenschaften. Farbloses neutrales Oel von 0,8389 spec. Gew. bei 12°8. Riecht angenehm lauchartig, schmeckt brennend gewürzhaft. Dampfdichte = 2,32 (Rechn, = 2,31); corrig. Siedpunkt = 118°7 bis 119°2. WILL u. KÖRNER. Nach 3 wurde Cyanallyl nicht von constantem Siedpunkt erhalten.

			WILL u. KÖRNER. a.	b.
8 C	48	71,65	72,0	71,58
N	14	20,89		
5 H	5	7,46	7,7	7,58
C^8NH^5	67	100,00		

b aus käuflichem Senföl.

Bildet beim Erhitzen mit *Kalilauge* crotonsaures Kali und Ammoniak. WILL u. KÖRNER. — Scheidet beim Erhitzen mit *Chlorjod* Jod aus, bildet Salmiak und eine Säure, wohl Crotonsäure. SIMPSON (*Ann. Pharm.* 136, 143).

Löst sich besonders in weingeisthaltigem *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. CLAUS.

* Selencyanallyl (V, 96).

SCHIELLERUP. *Ann. Pharm.* 109, 125.

Erhitzt man weingeistiges Selencyankalium mit Jodallylafer, so scheidet Wasser aus dem Product schweres widrig riechendes Oel, welches durch Rectificiren farblos erhalten wird und bei 150 bis 184° übergeht. Es hält 38,5 Proc. C, 42 Proc. Selen, während die Formel C^6H^5,C^2NSe^2 32,6 C, 54,4 Se erfordern würde. Dieses Oel scheidet an der Luft Selen aus, mit Ammoniakwasser erzeugt es bei 100° keine Krystalle.

* Cyansäureallylester (V, 96).



$C^8NH^5O^2 = C^6H^5O,CyO.$

CAHOURS u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 102, 307.

Cyansaures Silberoxyd wirkt heftig auf Jodallylafer, Cyansäureallylester als farblose Flüssigkeit von 82° Siedpunkt erzeugend. Der Ester riecht stechend, zu Thränen reizend, zeigt 3,045 Dampfdichte (Rechn. = 2,83), wird durch Ammoniak in Allylharnstoff, durch Aethylamin in Aethylallylharnstoff, durch Anilin in entsprechende Krystalle, durch Wasser oder verdünnte Kalilauge in Biallylharnstoff verwandelt. Längeres Kochen mit conc. Kalilauge bildet Allylamin und andere Producte.

			CAHOURS u. HOFMANN.
8 C	48	57,83	57,75
N	14	16,86	16,71
5 H	5	6,02	6,13
2 O	16	19,29	19,41
C^6H^5O,CyO	83	100,00	100,00

* Aethylallyläther (V, 96).



$C^{10}H^{10}O^2 = C^4H^5O,C^6H^5O.$

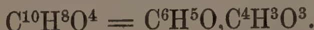
CAHOURS u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 102, 290.
BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 292.
MARKOWNIKOFF. *Krit. Zeitschr.* 7, 71; 8, 554.
OPPENHEIM. *Par. Soc. Bull.* (2) 6, 6; *Krit. Zeitschr.* 9, 573.

Bildet sich beim Einwirken von weingeistigem Kali auf Jodallylafer oder von Jodvinafer auf Allylalkohol, in welchem Natrium gelöst ist.

Farblose Flüssigkeit, welche bei 62°5, BERTHELOT u. de LUCA, 64° siedet. CAHOURS u. HOFMANN. Riecht gewürzhaft.

Wird durch *Natriumamalgam* bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist in 14 Tagen nicht verändert. OPPENHEIM. — Vereinigt sich unter heftiger Wärmeentwicklung mit 2 At. *Brom* zu einer bei 193 bis 195° siedenden, mit 2 At. *Chlor* zu einer bei 165° siedenden Flüssigkeit. Die Bromverbindung ist farblos und färbt sich beim Stehen, sie giebt an Natriumamalgam das Brom ab, durch ätherisches Zinkmethyl wird sie bei 150° nicht verändert. MARKOWNIKOFF. — Conc. *Hydriodsäure* erhitzt sich mit Aethylallyläther, Jodvinafer, Jodallylafer und Wasser bildend.

* Essigallylester (V, 96).



$C^{10}H^8O^4 = C^6H^5O,C^4H^3O^3.$

ZININ. *Ann. Pharm.* 96, 361; *Petersb. Acad. Bull.* 13, 360.
CAHOURS u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 102, 295.

Jodallylafer erhitzt sich mit essigsaurem Silberoxyd, Essig-

allylester erzeugend, welchen man durch Rectificiren über essigsaurem Silberoxyd reinigt.

Farblose neutrale Flüssigkeit, leichter als Wasser, von stechendem Gewürzgeruch und scharfem ätherartigen Geschmack. Kocht nach ZININ bei 98 bis 100°. — Bildet beim Kochen mit Kalilauge Allylalkohol. Löst sich wenig in Wasser, mischt sich mit Aether und Weingeist.

			ZININ.	CAHOURS u. HOFMANN.
10 C	60	60	59,83	59,93
8 H	8	8	8,25	8,16
4 O	32	32	31,92	31,91
$C^6H^5O,C^4H^3O^3$	100	100	100,00	100,00

* Oxalallylester (V, 96).



$$C^{16}H^{10}O^8 = 2C^6H^5O,C^4O^6.$$

CAHOURS u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 102, 294.

Oxalsäureallyläther. Allyloxalat.

Wird durch mehrstündiges Erwärmen von Jodallylafer mit Aether und oxalsaurem Silberoxyd gebildet.

Farbloses Oel von 1,055 spec. Gew. bei 15°5, kocht bei 206 bis 207° unter 0,754 M. Druck. Riecht nach Senf und Oxalvinester.

			CAHOURS u. HOFMANN.
16 C	96	56,47	56,35
10 H	10	5,88	5,90
8 O	64	37,65	37,75
$2C^6H^5O,C^4O^6$	170	100,00	100,00

Wird langsam durch *Wasser*, rascher durch *Kalilauge* in Allylalkohol und Oxalsäure zerlegt. — Bildet mit wässrigem *Ammoniak* Oxamid und Allylalkohol, mit weingeistigem Ammoniak Allyloxamäthan. — *Natrium* entwickelt Kohlenoxydgas und erzeugt Kohlenallylester. CAHOURS u. HOFMANN. — Weingeistiges *Chlorcalcium* bildet Chlorallylafer. OPPENHEIM.

* Allyläther (V, 96).



$$C^{12}H^{10}O^2 = C^6H^5O,C^6H^5O.$$

CAHOURS u. HOFMANN. *Ann. Pharm.* 102, 290.
BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 291.

Allyloxyd. Ueber das Allyloxyd WERTHEIMS (V, 82) s. beim Schwefelallylafer (*Suppl.* 539).

Wird durch Einwirken von Jodallylafer auf Allylalkohol, in welchem Natrium gelöst ist, gebildet, oder durch Einwirken von Quecksilber- oder Silberoxyd auf Jodallylafer.

Farblose nach Rettig riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und bei 82°, CAHOURS u. HOFMANN, bei 85 bis 87° siedet. BERTHELOT u. DE LUCA.

Bildet mit *Vitriolöl* eine gepaarte Säure, deren Barytsalz sich in Wasser löst. — *Schwefelsäure* erzeugt eine schwere Nitroverbindung, *Jodphosphor* erzeugt Jodallylafer. — Durch Erhitzen mit *Buttersäure* auf 250⁰ wird wenig neutraler Butterallylester erhalten. BERTHELOT u. DE LUCA. — Löst sich kaum in *Wasser*.

Verbindungen, 2 At. Allyl haltend.

* Biallyl (V, 96).



$C^{12}H^{10} = C^6H^5,C^6H^5$.

BERTHELOT u. DE LUCA. *Compt. rend.* 42, 233; *Ann. Pharm.* 100, 361; *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 294; *Chem. Gaz.* 1856, 171; *Lieb. Kopp* 1856, 589.
AD. WURTZ. *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 161; *Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 129; *Lieb. Kopp* 1864, 510; Vorläuf. Mittheil. *Compt. rend.* 58, 460; *Ann. Pharm.* 131, 344. — *Compt. rend.* 58, 904; *Ann. Pharm.* 132, 67. — *Compt. rend.* 58, 1087; *Ann. Pharm.* 132, 306.

Allyl von BERTHELOT u. DE LUCA. — Ein Kohlenwasserstoff, in welchem 2 At. Allyl zu einem nicht wieder trennbaren Ganzen zusammengetreten sind.

Bildung. 1. Aus Jodallylafer durch Behandeln mit Natrium, BERTHELOT u. DE LUCA, oder Zinnnatrium. WURTZ. Reducirtes Eisen bei Mittelwärme mit Jodallylafer in Berührung bildet Allyl und Jodeisen. LINNEMANN (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 268). — 2. Bei der trocknen Destillation von Jodquecksilberallyl. $2(C^6H^5,Hg^2J) = C^{12}H^{10} + 2Hg + 2HgJ$. LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 140, 180). — 3. Beim Behandeln von Trichlorhydrin mit Natrium; auch in kleiner Menge und neben anderen Producten von Dreifach-Bromallyl mit Natrium. BERTHELOT u. de LUCA (*N. Ann. Chim. Phys.* 52, 443). — 4. Neben vielen anderen Producten beim Erhitzen von Jodallylafer mit Zinkäthyl. WURTZ. S. beim Jodallylafer (*Suppl.* 543).

Darstellung. 1. Man übergiesst 4 bis 5 Th. Natrium mit 10 Th. Jodallylafer, erwärmt bis zur Beendigung der Reaction und destillirt nach 12 Stunden. Das Destillat ist durch Rectificiren über Natrium zu reinigen. BERTHELOT u. DE LUCA. — Man trägt gepulvertes Zinnnatrium (1/3 Natrium haltend) in kleinen Antheilen in Jodallylafer, lässt die aus der sich erwärmenden Mischung entweichenden Dämpfe zurückfliessen, erhitzt und destillirt, wenn keine Einwirkung mehr erfolgt. Reinigung durch mehrstündiges Kochen mit Natrium oder durch Erhitzen mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr auf 100⁰. WURTZ (u. LECLANCHÉ).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von durchdringend ätherartigem Rettiggeruch. Siedet bei 59⁰, BERTHELOT u. DE LUCA, WURTZ, 58⁰. H. L. BUFF. Spec. Gew. 0,684 bei 14⁰, BERTHELOT u. DE LUCA, 0,681 bis 0,688 bei 17⁰, 0,6454 bis 0,6459 bei 58⁰. BUFF (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 145). Dampfdichte = 2,92 (Rechn. für $C^{12}H^{10}$ = 2,84).

			BERTHELOT u. DE LUCA.	H. L. BUFF.
12 C	72	87,81	87,2	87,76
10 H	10	12,19	12,5	12,24
$C^{12}H^{10}$	82	100,00	99,7	100,00

Zersetzungen. *Brennt* angezündet mit leuchtender Flamme. Mischt sich mit *Vitriolöl* unter Wärmeentwicklung; die beim Erkälten entstehende fast farblose Lösung scheidet beim Stehen einen veränderten Kohlenwasserstoff aus. BERTHELOT u. DE LUCA. SCHORLEMMER (*Ann. Pharm.* 139, 249) erhielt mit Vitriolöl eine theerartige Masse mit Kohlenwasserstoffen der Reihe $C^{2n}H^{2n-2}$, denen aus Steinkohlentheeröl derselben Reihe gleichend. — Rauchende *Salpetersäure* bildet eine neutrale flüssige Nitroverbindung, *Chlor* erzeugt unter Freiwerden von Salzsäure ein schweres chlorhaltiges Oel. BERTHELOT u. DE LUCA.

Biallyl vermag sich mit 4 At. *Jod* oder *Brom* zu vereinigen, ebenso nimmt es 2 At. *Hydriod-* oder *Salzsäure* zu gesättigten 2-fach-sauren Verbindungen auf, und bildet diesen entsprechend ein Biallylbihydrat und Zweifach-essigsaures Biallyl. — Durch Austritt von 1 At. Hydriod oder Salzsäure aus diesen 2-fach-sauren Verbindungen entstehen Einfach-Hydriod- (oder Hydrochlor-) Biallyl, auch werden die entsprechenden Verbindungen: Biallylmonhydrat und Einfach-essigsaures Biallyl erhalten. WURTZ.

a. Biallylverbindungen, auf 1 At. Biallyl 4 At. einwerthiger Elemente haltend.

1. *Vierfach-Jodbiallyl.* — $C^{12}H^{10},J^4$. Durch Eintragen von 6 bis 7 Th. Jod in 1 Th. Biallyl, wobei die anfangs gebildete Lösung nach einigen Minuten gesteht. Die Krystalle werden mit Kalilauge zerrieben und aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Farblose Krystalle, welche sich am Lichte rasch färben, erst über 100° schmelzend, vom Geruch nach Zweifach-Jodvine. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Ausgabe von Jod, verkohlt und bildet ein schweres neutrales Oel, welches sich nicht in Kalilauge löst und nicht wie Jodallylafer gegen Salzsäure und Quecksilber verhält. Wird durch Natrium erst beim Schmelzen zersetzt. Wässriges Kali entwickelt beim Kochen nur Spuren brennbarer Gase, weingeistiges Kali bildet ein Product von Allylgeruch. Erleidet in Berührung mit rauchender Salzsäure und Quecksilber keine Zersetzung. — Löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Aether. BERTHELOT u. DE LUCA.

			BERTHELOT u. DE LUCA.
12 C	72	12,20	12,3
10 H	10	1,69	1,7
4 J	508	86,11	85,5
$C^{12}H^{10}J^4$	590	100,00	99,5

2. *Vierfach-Brombiallyl.* — $C^{12}H^{10},Br^4$. Bildet sich unter Freiwerden von Wärme beim Zutropfen von Brom zu Biallyl bis zur Färbung. Man behandelt mit Kalilauge, wobei die Masse gesteht, presst und lässt aus Aether krystallisiren. — Weisse Krystalle von schwachem Geruch nach Zweifach-Bromvine. Schmilzt bei 37° und erstarrt nach unvollständigem Schmelzen bei derselben Temperatur, nach vollständigem erst in der Kälte, sich dabei erwärmend. Unzersetzt flüchtig. — Bildet beim Erhitzen mit Natrium Biallyl. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether.

			BERTHELOT u. DE LUCA.
12 C	72	17,91	18,4
10 H	10	2,49	2,4
4 Br	320	79,60	78,9
$C^{12}H^{10}Br^4$	402	100,00	99,7

3. *Zweifach-Hydriodbiallyl.* — $C^{12}H^{10},H^2J^2$. Wird durch sechsstündiges Erhitzen von Biallyl mit überschüssiger sehr conc. Hydriodsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erzeugt. Man entfärbt die vom überschüssigen Hydriod getrennte Flüssigkeit mit schwacher Natronlauge, trocknet über Chlorcalcium und erhitzt im Vacuum auf 130°, wobei die Zweifach-Hydriodverbindung zurückbleibt, freies Biallyl und Einfach-Hydriodbiallyl übergehen. — Ambrafarbene, meist durch etwas freies Jod dunkler gefärbte Flüssigkeit von 2,024 spec. Gew. bei 0°, welche sich im Vacuum bei 140° weder zersetzt noch verflüchtigt, aber bei stärkerer Hitze Jod ausgiebt. — Löst sich nicht in Wasser. — Bildet mit Zinnnatrium Jodmetall, Wasserstoff, anfangs Einfach-Hydriodbiallyl, dann Hexylen und Kohlenwasserstoffe von hohem Siedpunkt, unter diesen $C^{24}H^{22}$. — Weingeistiges Kali wirkt heftig ein, Biallyl und Einfach-Hydriodbiallyl bildend; essigsaures Silberoxyd erzeugt Jodsilber und Zweifach-essigsaures Biallyl, auch Biallyl, freie Essigsäure und Einfach-essigsaures Biallyl. — Feuchtes Silberoxyd bewirkt in der Kälte eine langsame, beim Erwärmen eine stürmische Zersetzung, dabei entstehen Biallyl, Biallyloxyd, $2C^{12}H^{10},H^2O^2$, von 180° Siedpunkt, und zwei Flüssigkeiten von der Zusammensetzung des Biallylmonhydrats, deren eine die Hauptmenge betragend bei 90 bis 100°, die andere bei 130 bis 140° übergeht. Wurtz.

3. *Zweifach-Hydrochlorbiallyl.* — $C^{12}H^{10},H^2Cl^2$. Erhitzt man Biallyl mit rauchender Salzsäure 8 Stunden im Wasserbade, so bildet sich eine aufschwimmende Schicht, welche zwischen 130 und 140° Einfach-, zwischen 170 und 180° Zweifach-Hydrochlorbiallyl übergehen lässt. Letzteres ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser löst. Sie wird auch durch Erhitzen von Biallylmonhydrat oder -bihydrat mit rauchender Salzsäure erhalten. Wurtz.

4. *Zweifach-essigsaures Biallyl.* — $C^{12}H^{10},2C^4H^4O^4$. Durch 24-stündiges Hinstellen von in Aether vertheiltem essigsauren Silberoxyd mit Zweifach-Hydriodbiallyl werden neben Biallyl und Essigsäure erhalten: Einfach-essigsaures Biallyl, unter 180° übergehend, Acetohydrin des Biallyls $C^{12}H^{10},H^2O^2,C^4H^4O^4$, von 210° Siedpunkt und Zweifach-essigsaures Biallyl von 225 bis 230° Siedpunkt. Letzteres bildet sich auch in kleiner Menge beim Erhitzen von Biallylmonhydrat mit Essigsäure auf 140°. — Farbloses dickes Oel von Gewürzgeruch, 1,009 spec. Gew. bei 0°, 225 bis 230° Siedpunkt. Bildet bei der Zersetzung mit Kalihydrat Biallylbihydrat. Löst sich nicht in Wasser. Wurtz.

5. *Biallylbihydrat* oder *Hexylpseudoglycol.* — $C^{12}H^{10},H^4O^4$. — Man zerlegt Zweifach-essigsaures Biallyl (oder das bei Darstellung dieser Verbindung zwischen 190 und 230° übergehende Rohproduct) durch die richtige Menge frisch geschmolzenen und gepulverten Kalihydrats, welches man in Antheilen und so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit nach dem Erhitzen alkalisch bleibt und reinigt durch Rectificiren über sehr wenig Kalihydrat und Auffangen des bei 210 bis 220° übergehenden Theils. — Farbloser dicker Syrup von 0,9638 spec. Gew. bei 0°, 0,9202 spec. Gew. bei 65°, verglichen mit Wasser von 0°. Kocht bei 212 bis 215°. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen im Quecksilberdampfe. Vereinigt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure zu Zweifach-Hydrochlorbiallyl, erhitzt sich mit rauchendem Hydriod und scheidet Zweifach-Hydriodbiallyl ab. — Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Wurtz.

b. Biallylverbindungen, auf 1 At. Biallyl 2 At. einwerthiger Elemente haltend.

1. *Hydriod-Biallyl.* — $C^{12}H^{10},HJ$. Wird aus Biallyl und Hydriodsäure (*Suppl.* 557 oben), auch durch weingeistiges Kali aus Zweifach-Hydriodbiallyl erhalten. — Farblose Flüssigkeit von 1,497 spec. Gew. bei 0°, 164 bis 166° Siedpunkt. — Feuchtes Silberoxyd, welches man in aequivalenter Menge 24 Stunden einwirken lässt, erzeugt ein leichtes Destillat, enthaltend: *α.* Ein

Gemenge von Biallyl und Hexylen, $C^{12}H^{12}$, bei 60 bis 70° übergehend; — β. Biallylmonhydrat oder eine Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung, bei 130 bis 140° siedend; — γ. Biallyloxyd, welches bei 180° siedet. Wurtz.

2. *Essigsaures Biallyl.* — $C^{12}H^{10},C^4H^4O^4$. Zugleich mit der zweifach-sauren Verbindung erhalten, geht es bei der gebrochenen Destillation unter 180° über und wird durch Waschen mit kohlensaurem Natron, Trocknen und Destilliren gereinigt. — Farblose Flüssigkeit von Gewürzgeruch, 154 bis 155° Siedpunkt, 0,912 spec. Gew. bei 0°. Wird sehr langsam durch Erhitzen mit conc. Kalilauge, leichter durch Destilliren mit festem Kalihydrat unter Bildung von Biallylmonhydrat zersetzt. Vereinigt sich bei 140° nicht mit Essigsäure. — Löst sich nicht in Wasser. Wurtz.

3. *Biallylmonhydrat.* — $C^{12}H^{10},H^2O^2$. Wird bei der Zerlegung von Zweifach-Hydriodbiallyl mit feuchtem Silberoxyd und Aussondern des zwischen 90 und 100° siedenden Products erhalten, wobei sich aber zugleich Biallyl, Biallyloxyd und eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Biallylmonhydrats, aber von 130 bis 140° Siedpunkt bilden. Letztere, der *Biallylpseudoalkohol* von Wurtz, entsteht auch bei Zersetzung von Einfach-Hydriodbiallyl mit feuchtem Silberoxyd, von Einfach-essigsaurem Biallyl mit festem Kalihydrat.

Biallylmonhydrat siedet bei 93 bis 95°, zeigt 0,830 spec. Gew. bei 0°, 3,6 Dampfdichte (Rechn. = 3,46). Es erhitzt sich mit conc. Hydriodsäure bis zum Fortschleudern der Mischung und bildet Zweifach-Hydriodbiallyl, Essigsäureanhydrid erzeugt bei 120° wenig Zweifach-essigsaures Biallyl. — Löst sich nicht in Wasser.

Biallylpseudoalkohol riecht gewürzhaft, siedet bei 140° und löst sich nicht in Wasser. Spec. Gew. 0,8604 bis 0,8621 bei 0°. Wurtz.

* Propargyläther (V, 96).

Liebermann. *Ann. Pharm.* 135, 278; *Ann. Chim. Phys.* (4) 6, 502; *Lieb. Kopp* 1865, 494.

Ad. Baeyer. *Ann. Pharm.* 138, 196; *Krit. Zeitschr.* 9, 380; *Chem. Centr.* 1866, 863. — *Ann. Pharm.* 142, 326.

Als *Propargyl* bezeichnet Liebermann den nicht isolirbaren Complex C^6H^3, welcher 1 At. Wasserstoff vertretend die Propargylmethyl- und Propargyläthyläther bildet.

Bildung. Wird das durch Einwirken von Brom auf Zweifach-Brompropylen, = C^6H^6,Br^2, entstehende Zweifach-Brom-Monobrompropylen, C^6BrH^5,Br^2, mit weingeistigem oder mit in Holzgeist gelöstem Kali viele Stunden gekocht, so entzieht die Kalilauge zunächst ein Atom Hydrobrom, die Verbindung $C^6H^4Br^2$ bildend, aber viel überschüssiges Kali zerlegt diese letztere Verbindung weiter durch Erzeugung des Körpers C^6H^3Br, welcher unter diesen Verhältnissen nicht isolirbar, sich mit dem Weingeist oder Holzgeist der Lösung in Propargyläthyläther oder Propargylmethyläther umsetzt. $C^6H^3Br + C^4H^6O^2 = C^4H^5,C^6H^3,O^2 + HBr$. Unter Bildung entsprechender Durchgangspunkte vermögen Dreifach-Bromallyl und Trichlorhydrin diese Aether zu liefern.

a. *Propargyläthyläther.* — $C^{10}H^8O^2 = C^4H^5,C^6H^3,O^2$. Man kocht Dreifach-Bromallyl 4 Stunden mit weingeistigem Kali am Rückflusskühler, destillirt den Weingeist ab, vermischt mit Wasser, um unzersetzt gebliebenes bromhaltiges Oel zu fällen, filtrirt und fügt ammoniakalische Silberlösung zu, wodurch Silberpropargyläthyläther gefällt wird. Dieser wird mit Wasser, Weingeist und

Aether gewaschen und im Vacuum bei Lichtabschluss getrocknet. LIEBERMANN. Oder man kocht Trichlorhydrin mit 3 Th. Kalihydrat und viel Weingeist, destillirt ab und fällt mit Silbersalpeter. BAEYER.

Durch Zersetzung der Silberverbindung mit (nicht überschüssiger? KR.) verdünnter Salzsäure, besser mit verdünnter Schwefelsäure wird der Propargyläthyläther erhalten, welcher leichter als Wasser ist, bei etwa 72° siedet und sehr heftig widrig riecht. LIEBERMANN. Seine weingeistige Lösung bildet mit Salzsäure dicke weisse Nebel, denen des Salmiaks gleichend, und durch Addition von Salzsäure gebildet. BAEYER.

Jodpropargyläthyläther. 1. C^4H^5,C^6JH^2,O^2. — Der Aether entfärbt Jodlösung und wird zum schweren Oel. Wird aus der Silberverbindung durch Zusatz von Zweifach-Jodkalium bis zur Färbung und Destilliren als farbloses widrig riechendes Oel erhalten, welches in der Kälte krystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. LIEBERMANN.

			LIEBERMANN.
10 C	60	28,57	28,79
7 H	7	3,33	3,57
J	127	60,48	
2 O	16	7,62	
C^4H^5,C^6JH^2,O^2	210	100,00	

2. *Mit 2 At. Jod mehr.* $C^4H^5,C^6JH^2,O^2,2J$. — Wird durch Vermischen der Silberverbindung mit überschüssigem ätherischen Jod als gelbes zähes schweres Oel erhalten, welches durch verdünnte Kalilauge vom überschüssigen Jod befreit wird. LIEBERMANN.

			LIEBERMANN. Mittel.
10 C	60	12,93	13,06
7 H	7	1,51	1,78
3 J	381	82,11	81,85
2 O	16	3,45	3,31
$C^4H^5,C^6JH^2,O^2,2J$	464	100,00	100,00

3. *Jodpropargyläthyläther mit 2 At. Brom.* $C^4H^5,C^6JH^2,2Br$. — Durch Brom zu erhalten. Gelbliches Oel, durch Natronlauge angreifbar. LIEBERMANN.

			LIEBERMANN.
10 C	60	16,22	16,08
7 H	7	1,89	2,26
J	127	34,33	
2 Br	160	43,24	
2 O	16	4,32	
$C^4H^5,C^6JH^2,O^2,2Br$	370	100,00	

Propargyläthyläther fällt aus *Halbchlorkupferammoniak* gelben Niederschlag.

Silberpropargyläthyläther. — Auch ammoniakfreier Silbersalpeter fällt aus dem Aether diese Verbindung. BAEYER. — Weisse amorphe Flocken von starkem Geruch. Schmilzt an der Flamme und verpufft. Scheidet beim Kochen mit Wasser einen Silberspiegel ab. Wird durch Säuren zerlegt, durch Salpetersäure unter Bildung von Cyansilber. Löst sich nicht in Ammoniakwasser.

			LIEBERMANN.
10 C	60	31,41	31,37
7 H	7	3,67	3,97
Ag	108	56,54	56,19
2 O	16	8,38	8,47
C^4H^5,C^6AgH^2,O^2	191	100,00	100,00

b. *Propargylmethyläther.* $C^8H^6O^2 = C^2H^3,C^3H^3,O^2$. — Wird wie der Aethyläther unter Anwendung von Holzgeist statt des Weingeists erhalten. — Die *Silberverbindung* ist ein schön citrongelber Niederschlag; sie liefert mit Zweifach-Jodkalium *Jodpropargylmethyläther* als Oel, welches in der Kälte zu Nadeln von 12° Schmelzpunkt erstarrt. LIEBERMANN.

Silberverbindung.			LIEBERMANN.
8 C	48	27,12	26,89
5 H	5	2,83	3,07
Ag	108	61,01	60,23
2 O	16	9,04	9,81
$C^2H^3,C^6AgH^2O^2$	177	100,00	100,00

Jodverbindung.			LIEBERMANN.
8 C	48	24,49	24,74
5 H	5	2,55	2,85
J	127	64,79	64,15
2 O	16	8,16	8,26
C^2H^3,C^6JH^2,O^2	196	100,00	100,00

Jodkern C^6JH^3.

* Monojodallylen (V, 96).



C^6JH^3.

LIEBERMANN. *Ann. Pharm.* 135, 270.

Man versetzt feuchtes Allylensilber mit wässrigem Zweifach-Jodkalium, so lange noch Entfärbung eintritt, erhitzt und sammelt das mit dem Wasser übergehende Oel. Es ist durch verdünnte Natronlauge vom überschüssigem Jod zu befreien.

Stehend und reizend riechendes Oel von 98° Siedpunkt, 1,7 spec. Gew.

			LIEBERMANN.
6 C	36	21,69	21,92
3 H	3	1,81	2,31
J	127	76,50	76,55
C^6H^3J	166	100,00	100,78

Nicht *brennbar.* — Bildet mit 2 At. *Jod* oder 2 At. *Brom* durch Addition Verbindungen. — Entwickelt mit *Zink* und *Salzsäure* Allylen. — Löst sich beim Erhitzen mit *Ammoniakwasser* auf 130°; wird nicht verändert durch *Natrium*, heisse *Natronlauge*, nicht durch *Natriumalkoholat.* — Erhitzen mit Eisessig und *essigsaurem Silberoxyd* erzeugt ein heftig riechendes Oel, welches etwa 49 Proc. Jod hält.

Löst sich wenig in *Wasser* und *Weingeist*, in *Eisessig*, durch Wasser fällbar, leicht in *Aether*.

* Zweifach-Jod-Monojodallylen (V, 96). — $C^6H^3J^3 = C^6JH^3,J^2$. Wird durch Einwirkung von Jod auf Monojodallylen, leichter auf Allylensilber erhalten. — Man versetzt trocknes Allylensilber mit ätherischem Jod bis zur Entfärbung, dann noch mit der verbrauchten Menge Jod, lässt einige Tage oder so lange verschlossen stehen, bis beim Verdunsten der heller gewordenen Lösung weisse Krystalle erscheinen, entfernt das überschüssige Jod durch einmaliges Schütteln mit verdünnter Kalilauge und destillirt den Aether ab. Die zurückbleibenden Krystalle sind von freiem Jod, welches sich am Lichte ausscheidet, durch rasches Abspülen mit Aether zu befreien.

Farblose lange Nadeln, welche bei 64° schmelzen und sich bei etwa 78° zersetzen. — Bräunt sich sehr leicht am Licht, auch neben Vitriolöl beim Aufbewahren, nicht neben Chlorcalcium. — Erhitzt sich mit gepulvertem Kalihydrat und bildet Monojodallylen. — Löst sich in Aether und Chloroform, weniger in Weingeist. LIEBERMANN.

			LIEBERMANN. Mittel.
6 C	36	8,57	8,64
3 H	3	0,72	1,02
3 J	381	90,71	91,28
$C^6JH^3,2J$	420	100,00	100,94

* Zweifach-Brom-Monojodallylen (V, 96). — $C^6H^3JBr^2 = C^6JH^3,Br^2$. Wird durch vorsichtiges Vermischen von Monojodallylen mit Brom als schweres Oel erhalten, welches man mit verdünnter Kalilauge reinigt. LIEBERMANN.

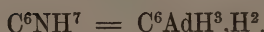
			LIEBERMANN.
6 C	36	11,04	10,81
3 H	3	0,92	1,08
J	127	38,96	38,59
2 Br	160	49,08	49,92
$C^6JH^3,2Br$	326	100,00	100,40

* Zweifach-Brom-Monobromallylen (V, 96). — $C^6H^3Br^3 = C^6BrH^3,Br^2$. *Gebromtes Allylendibromid.* — Wird durch vorsichtigen Zusatz von Brom zu in Wasser vertheiltem Allylensilber gebildet und geht mit den Wasserdämpfen als Oel über, dessen mittlerer Antheil der reinste ist. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Ausgabe von Hydrobrom, so auch beim Destilliren für sich, wobei ein farbloses, durch Kali zerlegbares Oel = $C^6H^4Br^2$ (mit 17,63 Proc. C, 2,33 H und 79,64 Br) übergeht. — Vereinigt sich nicht mit mehr Brom. LIEBERMANN.

			LIEBERMANN.
6 C	36	12,91	12,15
3 H	3	1,08	1,56
3 Br	240	86,01	87,16
$C^6BrH^3,2Br$	279	100,00	100,87

Amidkern C^6AdH^3.

* Allylamin (V, 96).



$C^6NH^7 = C^6AdH^3,H^2$.

Cahours u. Hofmann. *Compt. rend.* 42, 217; *Ann. Pharm.* 100, 356; 102, 301.
Oeser. *Ann. Pharm.* 134, 7.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Cyansäure-Allylester mit Kalilauge, oder von Jodallylafer mit Ammoniak. Cahours u. Hofmann. — 2. Aus Schwefelcyanallyl durch Einwirkung von Zink und Salzsäure. Oeser.

Man lässt weingeistiges Schwefelcyanallyl mit Zink und Salzsäure vermischt stehen, wobei sich Hydrothion und Kohlensäure entwickeln, befreit die entstandene saure Lösung durch Destilliren von Weingeist und Resten Schwefelcyanallyl, übersättigt mit Kalilauge und destillirt, so lange noch alkalisch reagirendes Destillat übergeht. Dasselbe wird mit Salzsäure zur Trockne verdunstet, durch Auflösen in Weingeist möglichst vom Salmiak getrennt, wieder verdunstet und mit Kalihydrat destillirt, worauf man das Destillat mit Stücken Kalihydrat entwässert und rectificirt. Oeser.

Farbloses dünnflüssiges Oel von reizendem Ammoniak- und Lauchgeruch. Schmeckt brennend scharf. Kocht bei 58°, spec. Gew. bei 15° = 0,864. Reagirt stark alkalisch. Oeser.

			Oeser. Mittel.
6 C	36	63,16	63,58
7 H	7	12,28	13,00
N	14	24,56	
C^6NH^7	57	100,00	

Brennt mit leuchtender Flamme. — Erzeugt mit Jodallylafer Krystalle, welche neben anderen Verbindungen Hydriod-Biallylamin halten. Cahours u. Hofmann. — Mischt sich mit *Wasser.*

Allylamin zerlegt die Thonerde-, Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd-, Kupfer- und Silberoxydsalze unter Fällung der Oxyde und löst im Ueberschuss angewandt Kupfer- und Silberoxyd wieder auf. Oeser.

Das *schwefelsaure Salz* bildet luftbeständige federartige Krystalle, das *salzsaure Salz* zerfliessliche Nadeln. Oeser.

Chlorplatin - salzsaures Allylamin. — Schön orangegelbe Blättchen und Säulen, durch Einengen von salzsaurem Allylamin mit Chlorplatin zu erhalten. Oeser. Orangerothe Nadeln. Cahours u. Hofmann.

			Cahours u. Hofmann.	Oeser.
6 C	36	13,68	12,61	13,87
N	14	5,31		
8 H	8	3,05	3,07	4,22
3 Cl	106,5	40,46		
Pt	98,7	37,50	37,51	37,21
$C^6NH^7,HCl,PtCl^2$	263,2	100,00		

* Triallylamin (V, 96).



$C^{18}NH^{15} = 3C^6H^5,N.$

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 304.

Wird als flüchtiges, in Wasser unlösliches Oel beim Erhitzen von Quadriallylammoniumoxydhydrat erhalten, und bildet mit Salzsäure und Chlorplatin ein blassgelbes Platindoppelsalz, welches 28,37 Proc. Platin hält. Rechn. für $C^{18}NH^{15},HCl,PtCl^2 = 28,76$ Proc. Pt.

* Quadriallylammoniumverbindungen (V, 96).

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 305.

Wässriges Ammoniak löst Jodallylafer bei längerem Stehen und erzeugt eine Krystallschicht von Jod-Quadriallylammonium, deren Ausscheidung durch Zusatz von Kalilauge befördert wird. Aus ihrer wässrigen Lösung scheidet Silberoxyd Jodsilber, wässriges Quadriallylammonoxydhydrat als alkalische Flüssigkeit bildend.

Die *Jodverbindung*, $= 4(C^6H^5),NJ$, hält 41,26 Proc. Jod (Rechn. = 41,66 Proc. J). — Das *Chlorplatindoppelsalz*, aus dem wässrigen Oxydhydrat durch Salzsäure und Chlorplatin zu erhalten, ist blassgelb.

			Cahours u. Hofmann.
24 C	144	37,57	37,40
N	14	3,65	
20 H	20	5,24	5,19
3 Cl	106,5	27,79	
Pt	98,7	25,75	25,88
$4(C^6H^5),NCl,PtCl^2$	383,2	100,00	

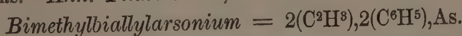
* Triäthylallylphosphoniumverbindung (V, 96).

A. W. Hofmann. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 52.

Jodallylafer vereinigt sich mit Triäthylphosphin unter heftiger Reaction zu schönen Krystallen von Jod-Triäthylallylphosphonium, welche 44,38 Proc. Jod halten, also $3(C^4H^5),C^6H^5,PJ$ sind (Rechn. = 44,40 Proc. J). — Bei ihrer Zerlegung mit Chlorsilber wird die Chlorverbindung erhalten, welche sich mit Chlorplatin zu Octaëdern vereinigt. — Silberoxyd scheidet Jodsilber ab, die wässrige Base bildend, welche sich mit Schwefelcyanwasserstoffsäure zum schwierig krystallisirbaren Salz vereinigt. Dieses ist isomer mit Senföl-Triäthylphosphin. S. unten.

* Allylkakodyl (V, 96).

Cahours. *Ann. Pharm.* 122, 213.



Bimethylbiallylarsonium $= 2(C^2H^3),2(C^6H^5),As.$

Jodallylafer erzeugt beim Erhitzen mit Kakodyl Jodkakodyl und Krystalle von Jodbimethylbiallylarsonium $= 2(C^2H^3),2(C^6H^5),AsJ$, welche sich mit Silberoxyd in Jodsilber und eine stark alkalische Flüssigkeit zerlegen. Letztere neutralisirt Säuren zu krystallisirbaren Salzen.

* Allyloxamäthan (V, 96).



$C^{10}NH^7O^6 = C^6AdH^5,C^4O^6$.

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 294.

Bildet sich beim Eintropfen von weingeistigem Ammoniak in Oxalallylester und scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten in schönen Krystallen aus.

			Cahours u. Hofmann.
10 C	60	46,51	46,29
N	14	10,84	
7 H	7	5,42	5,55
6 O	48	37,23	
$C^{10}NH^7O^6$	129	100,00	

* Allylharnstoff (V, 96).



$C^8N^2H^8O^2 = C^2Ad(NH,C^6H^5)O^2$.

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 299.

Die unter Wärmeentwicklung erfolgende Lösung von Cyansäureallylester in wässrigem Ammoniak lässt beim Verdunsten grosse farblose Krystalle anschiessen, welche sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Sie sind Allylharnstoff.

			Cahours u. Hofmann.
8 C	48	48	47,81
2 N	28	28	27,86
8 H	8	8	8,11
2 O	16	16	16,22
$C^2N^2H^3(C^6H^5)O^2$	100	100	100,00

* Aethylallylharnstoff (V, 96).



$C^{12}N^2H^{12}O^2 = C^2Ad(N,C^4H^5,C^6H^5)O^2$.

Cahours u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 102, 300.

Scheidet sich in farblosen Säulen aus der Lösung von Cyansäureallylester in wässrigem Aethylamin.

			Cahours u. Hofmann.
12 C	72	56,25	56,12
2 N	28	21,95	
12 H	12	9,37	9,25
2 O	16	12,43	
$C^{12}N^2H^{12}O^2$	128	100,00	

Stickstoffkern $C^6N^2H^2$.

* Glyoxalin (V, 96).



$C^6N^2H^4 = C^6N^2H^2,H^2$.

Debus. *Ann. Pharm.* 107, 204; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 309; *Chem. Gaz.* 1858, 352; *Lieb. Kopp* 1858, 397.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Glyoxal. (*Suppl.*

297.) $2C^4H^2O^4 + 2NH^3 = C^6N^2H^4 + C^2H^2O^4$ (Ameisensäure) $+ 4HO$. Ein anderer Theil des Glyoxals bildet Glycosin.

Erwärmt man in Wasser zum Syrup gelöstes Glyoxal mit seinem 3-fachen Maass Ammoniakwassers auf 60 bis 70° und filtrirt das bald krystallisch niederfallende Glycosin ab, so bleibt eine braune Mutterlauge, welche Glyoxalin, Ameisensäure und überschüssiges Ammoniak hält. Man verjagt letzteres, vermischt den syrupdicken Rückstand mit warmer wässriger Oxalsäure, wo bald oxalsaures Glyoxalin anschiesst und reinigt das oxalsaure Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Hülfe von Thierkohle. Durch Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit Kreide, Abfiltriren des oxalsauren Kalks und Einengen des Filtrats wird das schwierig krystallisirende Glyoxalin erhalten.

Eigenschaften. Concentrisch vereinigte Krystalle von schwachem Fischgeruch und alkalischer Reaction. Schmilzt leicht und verdampft als dicker weisser Rauch.

Zerfliesst an feuchter Luft und löst sich sehr leicht in *Wasser.* — Neutralisirt die *Säuren* zu Salzen und fällt aus salzsaurem Eisenoxyd, Kupferoxyd und aus Silbersalpeter die Oxyde, aber zersetzt Kalksalze nicht. Ein Ueberschuss von Glyoxalin löst Kupferoxyd mit blauer Farbe.

Chlorplatin-salzsaures Glyoxalin. — Schön gelber krystallischer Niederschlag, welcher aus warmem Wasser in orangerothen Säulen anschiesst. Löst sich leicht in heissem Wasser.

	Krystalle.		Debus.
6 C	36	13,12	13,44
2 N	28	10,21	
5 H	5	1,82	1,96
3 Cl	106,5	38,84	
Pt	98,7	36,01	36,23
$C^6N^2H^4,HCl,PtCl^2$	274,2	100,00	

Oxalsaures Glyoxalin. — *Einfach.* — Farblose Säulen, welche leicht schmelzen und verdampfen. Löst sich viel reichlicher in heissem, wie in kaltem Wasser.

	Neben Vitriolöl.		Debus.
10 C	60	37,97	38,57
2 N	28	17,72	17,82
6 H	6	3,79	4,05
8 O	64	40,52	39,56
$C^6N^2H^4,C^4H^2O^8$	158	100,00	100,00

* Glycosin (V, 96).



$C^{12}N^4H^6 = 3C^4H^2,N^4$.

Debus. *Ann. Pharm.* 107, 199; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 309; *Chem. Gaz.* 1858, 352; *Lieb. Kopp* 1858, 397.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Glyoxal (*Suppl.* 297). $3C^4H^2O^4 + 4NH^3 = C^{12}N^4H^6 + 12HO$.

Darstellung. Wird eine syrupdicke Lösung von Glyoxal bei 60 bis 70° mit ihrem 3-fachen Maass warmen wässrigen Ammoniaks vermischt, wobei sich

die Flüssigkeit bräunt und schwaches Aufbrausen eintritt, so entstehen einerseits Glyoxalin und Ameisensäure, andererseits Glycosin, welches letztere sich während des Erwärmens in Nadeln ausscheidet. Man sammelt auf einem Filter, wäscht mit kaltem Wasser, entfärbt durch Schütteln der salzsauren Lösung mit Thierkohle und fällt wieder mit Ammoniak.

Leichtes weisses Pulver aus stumpfen gestreiften Säulen bestehend. Sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen in schönen lockeren langen Nadeln. Geruch- und geschmacklos, weich anzufühlen, wird beim Reiben stark idioelectrisch.

			DEBUS.
12 C	72	53,73	
4 N	56	41,79	41,90
6 H	6	4,48	
$C^{12}N^4H^6$	134	100,00	

Löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem *Wasser*, daraus in langen Nadeln krystallisirend. Löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren, durch Ammoniak, Alkalien und Kalkwasser als weisses Krystallpulver fällbar. — Das *salzsaure Salz* bildet schöne grosse Krystalle, welche aus wässrigem *Einfach-Chlorkupfer* grünes Krystallpulver, aus *Sublimat* schweren krystallischen Niederschlag scheiden.

Chlorplatin-salzsaures Glycosin. — Chlorplatin fällt aus salzsaurem Glycosin zu Anfang hellgelbbraunes, bei Ueberschuss von Chlorplatin schön goldgelbes Krystallpulver. Letzteres wird bei zu langem Waschen heller und platinärmer, es löst sich, anscheinend unter Zersetzung, leicht in kochendem Wasser.

Gelbes Krystallpulver neben Vitriolöl.			DEBUS.
12 C	72	13,16	13,71
4 N	56	10,23	10,38
8 H	8	1,46	1,59
2 Pt	197,2	36,10	36,24
6 Cl	213	38,93	38,29
$C^{12}N^4H^6,2HCl,2PtCl^2$	546,2	100,00	100,21

Oxalsaures Glycosin. — Krystallpulver, aus dem salzsauren Salz durch oxalsaures Ammoniak fällbar.

Stickstoffkern C^6N^4.

Mellon (V, 96).

LIEBIG. *Ann. Pharm.* 95, 257; *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 358; Anzeige der Resultate: *Compt. rend.* 40, 1077; *Chem. Soc. Qu. J.* 8, 259; *Lieb. Kopp* 1855, 455.

Die Mellonmetalle (V, 102) sind Salze der dreibasischen *Mellonwasserstoffsäure*, $C^{18}N^{13}H^3$, welche Säure nicht völlig unzersetzt in folgender Weise erhalten wird. (Der nach V, 101 aus heissem wässrigen

Mellonkalium durch Säuren gefällte Niederschlag, daselbst als Hydromellon bezeichnet, ist ein Einfach-Mellonkalium haltendes Gemenge von wechselnder Zusammensetzung. LIEBIG).

Löst man frisch gefälltes Mellonquecksilber in kalter verdünnter Blausäure, entfernt das Quecksilber durch Hydrothion und die Blausäure durch Erwärmen, so bleibt wässrige Mellonwasserstoffsäure, von stark saurem Geschmack und ebensolcher Reaction, mit Weingeist mischbar. Sie treibt aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure aus und bildet mit Kali Mellonkalium, aber scheidet beim Verdunsten im Vacuum weisse Flocken oder Häute ab und lässt einen weissen etwas krystallischen Rückstand, welcher sich nur theilweis in Wasser löst. Dieser lösliche Antheil des Rückstandes bildet mit Kali noch Mellonkalium. LIEBIG.

Mellonwasserstoffsäure hält die Elemente von 1 At. Ammoniak und 3 At. Tricyanamid, NCy^3. Dieser letztere Complex findet sich auch in den Körpern, aus welchen durch Zusammenschmelzen mit Schwefelcyankalium Mellonkalium erhalten wird, wie folg. Uebersicht zeigt:

Nach LIEBIG (*Ann. Pharm.* 95, 280).

Melam	$C^{12}N^{11}H^9 = 3NH^3,2NCy^3$.
Melamin	$C^{12}N^{12}H^{12} = 4NH^3,2NCy^3$.
Ammelid	$C^{12}N^9H^9O^6 = 3NH^3,2NCy^3,6HO$.
Ammelin	$C^6N^5H^5O^2 = NH^3,NCy^3,2HO$.
Chlorcyanamid	$C^6N^5H^4Cl = NH^3,NCy^3,HCl$.
Melanurensäure	$C^6N^4H^4O^4 = NCy^3,4HO$.
Hydrothionmellon	$C^6N^4H^4S^4 = NCy^3,4HS$.

Beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Schwefel wird das Mellon durch Zersetzung von Schwefelcyaneisen erzeugt, vielleicht indem aus 10 At. Schwefelcyaneisen und 3 At. Schwefelcyankalium 1 At. Mellonkalium, 8 At. Schwefelkohlenstoff und 10 At. Einfach-Schwefeleisen entstehen. LIEBIG.

Die *Mellonmetalle* sind drittel-, halb- oder einfach-sauer.

Mellonkalium. — a. *Drittel.* — *Darstellung.* Man schmelzt in einer Porcellanschale 7 Th. Schwefelcyankalium, erhält im Fluss, bis die Masse ohne Aufschäumen ruhig fliesst und trägt 3 Th. frisch geschmolzenes Dreifach-Chlorantimon in kleinen Antheilen ein. Das Gemenge lässt unter lebhaftem Aufblähen Schwefelkohlenstoff entweichen, entflammt sich, was man durch Bedecken der Schale unterdrückt, und wird zur rothbraunen blasigen Masse, welche man zerreibt, in einem eisernen Tiegel unter Umrühren erhitzt, bis ein Theil des erzeugten Schwefelantimons sich am Boden als geschmolzene Masse gesammelt hat, aussticht und in kochendem Wasser löst. Man filtrirt, kocht mit Bleioxydhydrat, so lange dasselbe noch Schwefel aufnimmt, filtrirt und lässt erkalten, wo die Flüssigkeit meist zum Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, unausgewaschen zwischen Fliesspapier gepresst, nachdem er trocken geworden, in kochendem Wasser gelöst, welche Lösung man wie die erste behandelt. Bei der dritten Krystallisation versetzt man die heiss filtrirte Flüssig-

keit mit Weingeist bis zur schwachen, wieder verschwindenden Trübung und wäscht den sich absetzenden Krystallbrei mit Weingeist, so lange das Ablaufende mit salzsaurem Eisenoxyd noch Schwefelcyankalium verräth.

Statt des Dreifach-Chlorantimons dient auch Chlorwismuth, von welchem man 1/2 Th. auf 1 Th. Schwefelcyankalium anwendet. — Schmelzt man nach 2 (V, 103) Blutlaugensalz mit Schwefel, so ist der Zusatz von 1/20 kohlensaurem Kali wegzulassen, da er schädlich und Mellonkalium zerstörend wirkt. — Stellt man nach 4 (V, 104) Mellonkalium durch Schmelzen von 8 Th. Schwefelcyankalium mit 4 Th. Melam dar [oder nach 3 durch Schmelzen von 3 bis 5 Th. Schwefelcyankalium mit nicht mehr als 1 Th. Mellon, Henneberg (*Ann. Pharm.* 73, 228)], so darf die Hitze nicht über die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff hinaus bis zur Cyanentwicklung gesteigert werden, daher man die Temperatur mässigt, wenn sich die Gasblasen mit rother und nicht mehr mit blauer Flamme entzünden. Man erhält das anzuwendende Melam durch Erhitzen von Schwefelcyankalium mit gleichviel Salmiak unter Umrühren, so lange noch Schwefelkohlenstoff-Hydrothion-Ammoniak entweicht und bis Salmiak sublimirt, durch Auslaugen, Trocknen und schwaches Glühen des Rückstandes. Liebig.

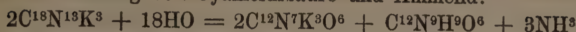
Das krystallisirte Mellonkalium mit 25,41 Proc. Wasser wurde von Liebig nicht wieder erhalten, das jetzt erhaltene mit 10 At. Wasser bildet weiche verfilzte sehr feine seidenglänzende weisse Nadeln, dem schwefelsauren Chinin gleichend. Zeigt in Dosen bis zu einer Drachme keine besondere Wirkung auf Menschen und Thiere. — Verliert sein Krystallwasser unter 200°. Das wasserfreie Salz löst sich in 37,5 Th. kaltem Wasser, reichlicher in heissem, weit weniger in Wasser, welches fremde Salze hält, so dass durch Zutropfen von Schwefelcyankalium zur warmgesättigten Lösung sogleich Krystalle erscheinen.

	Getrocknet.		Liebig. Mittel.	Krystalle.			Liebig. Mittel (12).
18 C	108	26,49	26,12	$C^{18}N^{13}K^3$	407,6	81,91	
13 N	182	44,66	44,38				
3 K	117,6	28,85	28,72	10 HO	90	18,09	18,06
$C^{18}N^{13}K^3$	407,6	100,00	99,22	+ 10 HO	497,6	100,00	

Das getrocknete Salz ist frei von Wasserstoff. Liebig.

Das getrocknete Mellonkalium schmilzt erst in der *Rothglühhitze* ohne Entweichen von Ammoniak und zerfällt in höherer Temperatur in Cyan, Stickgas und Cyankalium. Liebig. — Seine verdünnte heisse wässrige Lösung, in kochende verdünnte *Salzsäure* eingegossen, bleibt klar und erzeugt bei einstündigem Kochen (wo dann der Niederschlag, welchen Ammoniak anfangs in der Mischung hervorbringt, nicht mehr erscheint) Cyanursäure, Salmiak und Chlorkalium. $C^{18}N^{13}K^3 + 7HCl + 18HO = 3C^6N^3H^3O^6 + 4NH^4Cl + 3KCl$. Dabei entsteht keine Ameisensäure. Liebig. — Zerfällt beim Kochen mit *Kalilauge* in Cyamelursäure, Ammoniak und Ammelid, Henneberg, von denen das Ammelid bei fortgesetztem Kochen in Melanurensäure, endlich in Cyanursäure übergeht. Liebig.

a. Bildung von Cyamelursäure und Ammelid:



$$2C^{18}N^{13}K^{3} + 18HO = 2C^{12}N^{7}K^{3}O^{6} + C^{12}N^{9}H^{9}O^{6} + 3NH^{3}$$

b. von Melanurensäure:



$$C^{12}N^{9}H^{9}O^{6} + 2HO = C^{12}N^{8}H^{8}O^{8} + NH^{3}$$

c. von Cyanursäure:



$$C^{12}N^{8}H^{8}O^{8} + 4HO = 2C^{6}N^{3}H^{3}O^{6} + 2NH^{3}.$$

b. *Halb-Mellonkalium.* — *Lösliches saures Mellonkalium.* Die mit dem gleichen Maass conc. Essigsäure vermischte warm gesättigte Lösung des ⅓-Mellonkaliums lässt glänzende schief-rhombische Blättchen auskrystallisiren, welche in der Wärme verwittern und durch kochendes Wasser in sich lösendes Drittel- und ungelöst bleibendes Einfach-Mellonkalium zerfallen. LIEBIG. S. auch V, 101.

	Bei 150°.		LIEBIG.	Blättchen.			LIEBIG.
18 C	108	29,23	28,75	$C^{18}N^{13}HK^{2}$	369,4	87,2	
13 N	182	49,28		6 HO	54	12,8	13,03
H	1	0,27	0,43				
2 K	78,4	21,22	21,13				
$C^{18}N^{13}HK^{2}$	369,4	100,00		+ 6 Aq	423,4	100,0	

c. *Einfach.* — Wird durch Eingiessen von wässrigem mässig verdünnten Drittel-Mellonkalium in warme Salzsäure als weisser kreidiger Niederschlag erhalten. Löst sich mit stark saurer Reaction wenig in kochendem Wasser, leicht in wässrigem essigsauren Kali. LIEBIG.

	Bei 100°.		LIEBIG.
18 C	108	32,61	31,97
13 N	182	54,95	
2 H	2	0,61	0,76
K	39,2	11,83	11,93
$C^{18}N^{13}H^{2}K$	321,2	100,00	

Im heissem Wasser gelöstes *Melloncalcium* wird auch durch überschüssige Oxalsäure nur theilweis zersetzt, so dass aus dem eingeengten Filtrat saures Melloncalcium krystallisirt. — Das aus Sublimat durch Drittel-Mellonkalium gefällte *Mellonquecksilber* löst sich leicht in wässriger Blausäure, beim Verdunsten der Lösung bleibt ein weisser, in Wasser nicht mehr löslicher Rückstand. LIEBIG.

Mellonsilber. — Wird durch Vermischen von kochendem wässrigen Drittel-Mellonkalium mit neutralem Silbersalpeter als weisser Niederschlag erhalten. — Lässt beim Glühen Paracyansilber, welches mit Natronkalk nicht allen Stickstoff als Ammoniak ausgiebt. LIEBIG.

	Bei 180°.		LIEBIG. Mittel (10).
18 C	108	17,59	17,48
13 N	182	29,64	29,54
3 Ag	324	52,77	52,48
$C^{18}N^{13}Ag^{3}$	614	100,00	99,50

Hielt noch 0,0035 Proc. Wasserstoff. LIEBIG.

* Cyamelursäure (V, 108).


$C^{12}N^7H^3O^6$.

HENNEBERG. *Ann. Pharm.* 73, 228; *Chem. Gaz.* 1850, 268; *Compt. chim.* 1850, 98; *Lieb. Kopp* 1850, 363.

Bildung. 1. Beim Kochen von Mellonkalium mit überschüssiger Kalilauge. *Suppl.* 569. — 2. Die beim Kochen von rohem Mellon mit Kalilauge entstehende eigenthümliche Säure (V, 99) ist Cyamelursäure.

Darstellung. Man kocht 1 Th. Mellonkalium mit 10 Th. Kalilauge von 1,2 spec. Gew. und 20 Th. Wasser so weit ein, dass sich ein käsiger Brei bildet, verdünnt und kocht weiter, bis sich nach wiederholtem Einkochen und Verdünnen auf der Oberfläche dünne Nadeln zeigen und die Lauge beim Erkalten zum Brei dieser Nadeln gesteht. Man wäscht die Nadeln nach einander mit Kalilauge und mit Weingeist, versetzt ihre Lösung in kochendem Wasser mit etwas Weingeist, beseitigt die entstehenden Flocken, und scheidet aus dem beim Erkalten anschiessenden cyamelursauren Kali die Säure durch Salzsäure, worauf man sie noch aus kochendem salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften. Die 5-fach-gewässerte Säure bildet weisse abfärbende Krusten mit einzelnen hervorragenden Säulen und Pyramiden; selten werden Nadeln erhalten. Röthet Lackmus. Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 100 bis 120° das Krystallwasser.

Getrocknet.			HENNEBERG. Mittel.	Krystalle.			HENNEBERG.
12 C	72	32,58	32,04	$C^{12}N^7H^3O^6$	221	83,08	
7 N	98	44,34		5 HO	45	16,92	17,47
3 H	3	1,35	1,85				
6 O	48	21,73					
$C^{12}N^7H^3O^6$	221	100,00		+ 5 Aq	266	100,00	

HENNEBERG gab anfangs der Formel $C^{12}N^7H^4O^6$ den Vorzug, bis LIEBIG's neue Formel des Mellons für obige entschied.

Färbt sich in mässiger Glühhitze gelb, giebt Cyansäuredampf und Cyanursäuresublimat aus und lässt Mellon. — Kochende Salpetersäure erzeugt Krystalle, wohl von Cyanursäure. HENNEBERG. — Zers. mit Kalilauge s. beim Mellonkalium.

Die gewässerte Säure löst sich in etwa 420 Th. *Wasser* von 17°, leichter in heissem. Sie treibt aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure aus und bildet drittel-, (halb-) und einfach-saure Salze. Das *Ammoniaksalz* bildet leicht lösliche Nadeln, welche an der Luft Ammoniak verlieren und zerfallen.

Cyamelursaures Kali. — a. *Drittel.* — Farblose glasglänzende, bis zu $^1/_2$ Zoll lange Nadeln von stark alkalischer Reaction, laugenhaftem, dann bitterkratzendem Geschmack. Löst sich in 7,4 Th. Wasser von 18°, in 1 bis 2 Th. kochendem Wasser,

nicht in Weingeist. — Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 100° 13,86 bis 14,03 Proc. Wasser = 6 At. (Rechn. = 13,86 Proc. HO).

Getrocknet.			Henneberg. Mittel.	Liebig. Mittel.
12 C	72	21,45	21,59	21,02
7 N	98	29,20	29,48	
6 O	48	14,30	13,76	
3 K	117,6	35,05	34,92	
H			0,25	0,09
$C^{12}N^7K^3O^6$	335,6	100,00	100,00	

Der Wasserstoff gehört nicht zur Constitution des Salzes. Liebig.

b. *Einfach.* — Aus dem warmen mässig verdünnten wässrigen drittel-sauren Kalisalz scheidet Essigsäure irisirende Blättchen, welche aus kochendem Wasser zu Drusen vereinigt krystallisiren. Von saurer Reaction und leichter als die Säure in Wasser löslich. Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert bei 120° 12,15 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 12,19 Proc. HO) und lässt beim Glühen Mellonkalium.

Getrocknet.			Henneberg.
12 C	72	27,77	27,22
7 N	98	37,77	
2 H	2	0,77	1,21
6 O	48	18,52	
K	39,2	15,17	14,95
$C^{12}N^7H^2KO^6$	259,2	100,00	

Cyamelursaurer Baryt. — Aus dem verdünnten kochenden Kalisalz a fällt salzsaurer Baryt lockere mikroskopische Nadeln, welche bei 100 bis 120° noch 1 At. Wasser zurückhalten.

Bei 250°.			Henneberg.
$C^{12}N^7O^3$	194	45,75	
3 BaO	230	54,25	54,12
$C^{12}N^7Ba^3O^6$	424	100,00	

Das Kalisalz a fällt *schwefelsaure Magnesia* weiss krystallisch, *salzsaures Eisenoxyd* gelb amorph, *schwefelsaures Kupferoxyd* blauweiss, körnig-krystallisch.

Cyamelursaures Silberoxyd. — Käsiger amorpher Niederschlag, welcher bei 100 bis 130° noch Wasser zurückhält.

Bei 100°.			Henneberg. Mittel.
12 C	72	12,86	13,12
7 N	98	17,50	
2 H	2	0,36	0,54
8 O	64	11,43	
3 Ag	324	57,85	57,88
$C^{12}N^7Ag^3O^6 + 2Aq$	560	100,00	

Stammkern C^6H^6.

Propylen (V, 108).

C^6H^6.

Reynolds. *N. J. Pharm.* 16, 399; *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 111; *Ann. Pharm.* 71, 119 und 77, 114; *Lieb. Kopp* 1849, 426; 1850, 494.

Cahours. *Compt. rend.* 31, 142 und 291; *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 240; *Lieb. Kopp* 1850, 401 und 496.

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 272; *Ann. Pharm.* 92, 306; *Lieb. Kopp* 1854, 453.

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 399; *Ann. Pharm.* 94, 78; *Lieb. Kopp* 1855, 611. — *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 69 und 81; *Ann. Pharm.* 104, 184; *Lieb. Kopp* 1857, 425. — *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 69; *Ann. Pharm.* 108, 188; *Lieb. Kopp* 1858, 215.

Von Reynolds entdeckt. — *Metaceten.*

Bildung. 1. Sumpfgas, welches man mit Kohlenoxyd durch ein glühendes Rohr leitet, erzeugt etwas Propylen. $2C^2H^4 + C^2O^2 = C^6H^6 + H^2O^2$. Berthelot. — 2. Tropft man Bromoform in erkältetes Zinkäthyl, so werden unter heftigster Reaction Propylen, Vinegas und in der Vorlage sich verdichtender Bromvinafer gebildet. Alexeyeff u. Beilstein (*Compt. rend.* 58, 172; *Krit. Zeitschr.* 7, 105). Auch Chloroform bildet mit Zinkäthyl etwas Propylen, aber hauptsächlich Amylen. Auf Chlorkohlenstoff wirkt Zinkäthyl heftig ein unter Bildung von Propylen, Vinegas und Chlorvinafer. $C^2Cl^4 + 3(C^4H^5Zn) = C^6H^6 + C^4H^4 + C^4H^5Cl + 3ZnCl$. Rieth u. Beilstein (*Ann. Pharm.* 124, 242). Aus Methylchloracetol durch Zinkäthyl. S. unten.

3. Bei der Zersetzung vieler organischer Verbindungen durch Glühhitze, meist neben vielen anderen Producten. So bei der trocknen Destillation von ameisensaurem Baryt, essigsaurem Kalk, Berthelot; essigsaurem Kalk mit oxalsaurem Kali, Dusart (*N. Ann. Chim. Phys.* 45, 339); butteressigsaurem Baryt, Limpricht u. v. Uslar (*Ann. Pharm.* 94, 325), buttersaurem Baryt, ölsaurem Kalk, Berthelot; von Pelargonsäure, Palmitinsäure, Cahours, Rohrzucker oder Traubenzucker mit Natronkalk. Berthelot. Reichlich beim Durchleiten von Mylalkoholdampf, Reynolds, oder Baldriansäuredampf durch ein glühendes Rohr. Hofmann (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 121). — Aus Holz bereitetes Leuchtgas hält Propylen. Reissig (*Anal. Zeitschr.* 3, 9).

4. Mehrfach bei Zersetzungen des Glycerins, des Iodallylafers, Iodisopropylafers und Isopropylalkohols, so beim Einwirken von Zweifach-Iodphosphor auf Glycerin neben Iodallylafer, beim Behandeln von Iodallylafer mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder mit Quecksilber und conc. Salzsäure. Berthelot u. de Luca. Im letzteren Falle wird Iodquecksilberallyl und aus diesem durch Salzsäure, auch durch Hydriod oder Hydrothion Propylen erzeugt. Linnemann (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 262). — Beim Erhitzen von Iodallylafer mit Hydriod

im zugeschmolzenen Rohr, neben Iodisopropylafer. ERLENMEYER (*Krit. Zeitschr.* 7, 642). — Beim Einwirken von Zinkäthyl auf Iodallylafer neben vielen anderen Producten. WURTZ (*Compt. rend.* 56, 354). — Beim Erhitzen von Isopropylalkohol mit überschüssigem Vitriolöl, BERTHELOT, von Iodisopropylafer mit Cyansilber. MARKOWNIKOFF (*Ann. Pharm.* 138, 364).

5. Beim Erhitzen von Quintichlorthymol auf 200°. LALLEMAND. S. VII, 397.

6. Der durch rauchende Schwefelsäure oder durch Brom absorbirbare Theil der Gase, welche sich beim Auflösen von Roheisen in Säuren entwickeln, hält Vinegas, Propylen, Butylen, Amylen, Caproylen, auch scheidet sich in den Waschflaschen, durch welche das entweichende Gas geleitet wurde, ein Gemenge der höheren Glieder derselben Kohlenwasserstoffreihe ab. HAHN (*Ann. Pharm.* 129, 57).

Darstellung. Man erwärmt 30 Gr. Iodallylafer mit 150 Gr. Quecksilber und 50 Gr. rauchender Salzsäure, wo sich gegen 3 Liter Propylen entwickeln. Dasselbe ist von Spuren Salzsäure, auch durch Erkälten auf —40° von Spuren einer jod- oder chlorhaltigen Verbindung zu befreien. BERTHELOT u. DE LUCA. C. THAN (*Ann. Pharm.* 123, 187) setzt dem Quecksilber Zink zu, da reines Quecksilber kaum Gas entbindet. S. auch BASSELT (*Krit. Zeitschr.* 9, 446; *Chem. News* 14, 1).

Eigenschaften. Farbloses Gas von 1,498 spec. Gew., eigenthümlichem phosphorartigen Geruch und süsslichem Geschmack, nicht durch Erkälten auf — 40°, aber durch starken Druck zu verdichten. BERTHELOT u. DE LUCA.

Zersetzungen. Bei der *Verbrennung* von 1 Maass Propylen werden 4½ Maass Sauerstoff verbraucht und 3 Maass Kohlensäure erzeugt. — Bildet bei der Oxydation mit wässrigem *übermangansauren Kali* Essigsäure und Ameisensäure, TRUCHOT (*Compt. rend.* 63, 274; *Krit. Zeitschr.* 9, 542); in der Kälte auch Malonsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. BERTHELOT (*Compt. rend.* 64, 36). — Vereinigt sich mit *Jod* langsam zur flüssigen Verbindung, BERTHELOT; wird von *Brom* zu Zweifach-Brompropylen verschluckt und vereinigt sich mit *Chlor* zu Zweifach-Chlorpropylen. REYNOLDS. Auch nach vielen Erfahrungen Anderer bildet Brom Zweifach-Brompropylen, dagegen scheint WOIEIKOFF (*Krit. Zeitschr.* 6, 161) meist Zweifach-Brom-Brompropylen erhalten zu haben. — Verbindet sich mit Chlorjod. SIMPSON (*Ann. Pharm.* 125, 103). — *Salzsäure*, *Hydrobrom-* und *Hydriodsäure* vereinigen sich mit Propylen zu Chlor-, Brom- und Jodisopropylafer. BERTHELOT. — Wird von *Vitriolöl* rasch unter Freiwerden von Wärme verschluckt, wobei 35 Gramm Vitriolöl bis zu 4 Liter Propylen aufnehmen. Die Lösung hält Propylschwefelsäure; falls rauchendes Vitriolöl angewandt wurde, eine der Isäthionsäure entsprechende Säure. Die Lösung entwickelt beim Verdünnen mit Wasser kein Gas, aber trübt sich durch Ausscheidung condensirter Kohlenwasserstoffe, deren Siedpunkt gegen 300° liegt und lässt beim Destilliren Isopropylalkohol übergehen. BERTHELOT.

Wasser verschluckt bei 1,4° 0,426 Maass, bei 4,9° 0,3422 Maass, bei 9,4° 0,2743 Maass, bei 14,4° 0,2427 Maass und bei 18,3° 0,2164 Maass Propylen. THAN.

Propylen löst sich wenig in wässrigem *Halb-Chlorkupfer-Ammoniak*, nicht in wässrigem, mit Ammoniak und Salmiak versetzten *Einfach-Chloreisen* oder *schwefelsaurem Chromoxydul*. BERTHELOT (*Par. Soc. Bull.* 5, 192).

Leitet man Propylen durch in Salzsäure gelöstes *Einfachchlorplatin*, versetzt die gesättigte Lösung mit Chlorkalium und engt ein, so erscheinen Krystalle von Chlorplatinkalium, dann gelbe Nadeln, durch Umkrystallisiren zu reinigen. — Citrongelbe Tafeln = C^6H^6,2PtCl,KCl + 2Aq. Wird durch Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Platin zersetzt. BIRNBAUM (*Krit. Zeitschr.* 10, 518).

Propylen löst sich zu 12 bis 13 Maass in *absolutem Weingeist*, zu mehr als 13 Maass in *Schwefelkohlenstoff*, zu 17 Maass in *Aether*, 18 Maass in *Terpenthinöl*; aus lufthaltigem Propylen nehmen diese Flüssigkeiten weniger auf. BERTHELOT u. DE LUCA.

* Propylwasserstoff (V, 108).



$$C^6H^8 = C^6H^6,H^2.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 56 und 70. — *Par. Soc. Bull.* (2) 7, 56.
RONALDS. *Chem. Soc.* (2) 3, 54; *J. pr. Chem.* 94, 420.

Aus rohem amerikanischen Petroleum entwickeln sich bei gewöhnlicher Temperatur Gase, welche Aethylwasserstoff und Propylwasserstoff halten. RONALDS.

Bildung. Beim Erhitzen von Zweifach-Brompropylen mit Wasser und Iodkalium. — Neben Propylen und Kohlensäure beim Erhitzen von Bibrompropylen, Zweifach-Brom-Brompropylen, Dreifach-Chlorallyl und Trichlorhydrin mit Wasser, Kupfer und Iodkalium. — Beim Erhitzen mit wässriger Hydriodsäure von 1,9 spec. Gew. auf 275° aus Iodallylafer neben 1/6 Wasserstoff, aus Glycerin neben 1/4 Wasserstoff, aus Aceton neben anderen Gasen. BERTHELOT. Auch Cyanvinafer, Benzol, Toluol, Diphenyl und andere aromatische Verbindungen erzeugen ausser andern Producten Propylwasserstoff, wenn sie mit 20 bis 80 Th. Hydriodsäure erhitzt werden. BERTHELOT (*Compt. rend.* 64, 760, 786 u. 829; *Krit. Zeitschr.* 10, 310).

Das aus Jodallylafer erzeugte Gas kann durch Schütteln mit ausgekochtem absoluten Weingeist, welcher besonders Propylwasserstoff löst und Kochen oder Verdünnen des Weingeistes mit seinem Maass Wasser vom Wasserstoff getrennt werden. Man entfernt den Weingeistdampf durch einen Tropfen Vitriolöl. BERTHELOT.

Löst sich sehr wenig in Wasser, Brom, Vitriolöl, und Halbchlorkupfer, zu etwa 6 Maass in einem Maass absolutem Weingeist. BERTHELOT.

* Propylalkohol (V, 108).



$$C^6H^8O^2 = C^6H^6,H^2O^2.$$

CHANCEL. *Compt. rend.* 37, 410; *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 287; *Ann. Pharm.* 87, 127; *Lieb. Kopp* 1853, 503.

Tritylhydrat. Normaler Propylalkohol.

Findet sich in kleiner Menge in dem Fuselöl des aus Weintrebern [auch aus Runkelrüben, PERROT (*Compt. rend.* 45, 309; *Ann. Pharm.* 105, 64)] bereiteten Branntweins und wird durch oft wiederholte gebrochene Destillation gesondert. — Farblose Flüssigkeit von starkem Fruchtgeruch, 96° Siedpunkt, 2,02 Dampfdichte (Rechn. = 2,08). Leichter als Wasser, in dem er sich reichlich, doch nicht nach allen Verhältnissen löst. Vereinigt sich mit Säuren zu Estern, mit Vitriolöl zu Propylschwefelsäure, bildet beim Vermischen mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff dem xanthonsauren Kali entsprechende Nadeln. CHANCEL. — Bildet einen gegen 100° siedenden Jodpropylafer. PERROT.

Zum normalen Propylalkohol wird *Chlorpropylafer* gehören, welcher nach SCHÜTZENBERGER aus buttersaurem Natron durch überschüssiges Chlorjod erzeugt wird (*Compt. rend.* 52, 135; *Ann. Pharm.* 120, 116).

* Isopropylalkohol (V, 108).



$$C^6H^8O^2 = C^6H^6,H^2O^2.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 399; *Ann. Pharm.* 94, 78; *Chim. organ.* 1, 114; *Lieb. Kopp* 1855, 611. — *Compt. rend.* 56, 700; *Ann. Pharm.* 127, 69. — *Compt. rend.* 57, 797; *Ann. Pharm.* 129, 126; *Lieb. Kopp* 1863, 465.

FRIEDEL. *Compt. rend.* 55, 53; *Répert. Chim. pure* 4, 351 und 5, 247; *Ann. Pharm.* 124, 324 und 129, 125; *Lieb. Kopp* 1862, 404. — *Compt. rend.* 60, 346; *J. pr. Chem.* 94, 281; *Ann. Pharm.* 135, 203.

LINNEMANN. *Ann. Pharm.* 125, 307; *Par. Soc. Bull.* 5, 476; *Lieb. Kopp* 1863, 327. — *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 257; Vorl. Mitth.: *Ann. Pharm.* 133, 132. — *Ann. Pharm.* 136, 27; 140, 178.

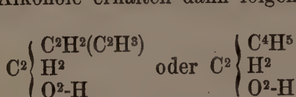
ERLENMEYER. *Ann. Pharm.* 126, 305; *Par. Soc. Bull.* 5, 617; *Lieb. Kopp* 1863, 494. — *Krit. Zeitschr.*, 7, 642; *Lieb. Kopp* 1864, 489. — *Ann. Pharm.* 139, 211.

SIMPSON. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 533; *Ann. Pharm.* 129, 127; *Lieb. Kopp* 1863, 494.

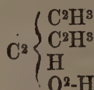
Pseudopropylalkohol. Acetonalkohol.

Der Isopropylalkohol gehört einer Klasse von Verbindungen an, welche wie die gewöhnlichen oder normalen Alkohole Ester, Afer und ähnl. Verbindungen bilden, nicht aber bei der Oxydation Säuren mit gleichem Kohlegehalt zu liefern vermögen. Nimmt man an, dass im Methylalkohol ein Doppelatom Kohle verbunden sei mit 3 At. Wasserstoff und ferner mit der Gruppe O^2H, was etwa durch die Formel $H\text{-}O^2\text{-}C^2H^3$ ausdrückbar ist, so sind die normalen Alkohole als Verbindungen anzusehen, in welchen eine der Gruppen C^2H^3, C^4H^5, C^6H^7 ..... 1 At. des mit Kohle verbundenen Wasserstoffs ersetzt. In

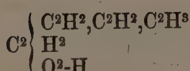
den secundären Alkoholen wären zwei gleiche oder zwei verschiedene Alkoholradicale an die Stelle zweier Wasserstoffatome getreten, in den tertiären Alkoholen alle drei Wasserstoffatome in dieser Weise ersetzt. — Der normale Propylalkohol und der Isopropylalkohol, sowie die von Butlerow dargestellten tertiären Alkohole erhalten dann folgende Formeln:



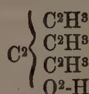
Normaler Propylalkohol.



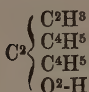
Isopropylalkohol.



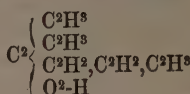
Normaler Butylalkohol.



Pseudobutylalk. o. Trimethylcarbinol.



Methylbiäthylcarbinol.



Propylbimethylcarbinol.

Bildung. 1. *Aus Propylen.* Propylschwefelsäure oder die Lösung von Propylen in Vitriolöl liefert nach dem Verdünnen mit Wasser beim Destilliren Isopropylalkohol. Berthelot. Gesättigte Hydriodsäure verschluckt Propylen unter Bildung von Iodisopropylafer, aus welchem man den Alkohol wie nach 3 scheidet. Erlenmeyer.— 2. *Aus Propylglycol* wird durch Erhitzen mit Hydriod Iodisopropylafer erhalten, welcher durch Reduction von Propylglycol zu Isopropylalkohol ($C^6H^8O^4 + 2HJ = C^6H^8O^2 + 2HO + 2J$) und durch weitere Einwirkung von Hydriod auf diesen entstand. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 63, 124; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 380). — 3. *Propylenoxyd* wird durch Natriumamalgam zu Isopropylalkohol reducirt. Linnemann. — 4. *Aus Glycerin.* Der durch überschüssiges Hydriod aus Glycerin entstehende Iodisopropylafer bildet mit oxalsaurem Silberoxyd Oxalisopropylester, aus welchem Ammoniak Isopropylalkohol erzeugt; auch wird durch Erhitzen dieses Iodisopropylafers mit feuchtem Silberoxyd, ausser Propylen und Isopropyläther, Isopropylalkohol erhalten. Erlenmeyer. — 5. *Aus Iodallylafer.* Der durch Einwirken von Hydriod auf Iodallylafer entstehende Iodisopropylafer erhitzt sich mit oxalsaurem Silberoxyd unter Bildung von Oxalisopropylester, aus welchem festes Kalihydrat den Isopropylalkohol scheidet. Simpson. — Aus *Bichlorhydrin* durch Natriumamalgam, insofern dieses zuerst in Epichlorhydrin, dann in Allylalkohol, endlich in Isopropylalkohol übergeht. Lourenço (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 323).

6. Aus *Aceton* durch Wasserstoff im Entstehungszustande; nämlich durch Natriumamalgam, Friedel, durch Zink, welches auf Ammoniakwasser, oder durch Zink-Eisen, welches auf wässrige Ammoniaksalze wirkt. Lorin (*Compt. rend.* 56, 845; *Ann. Pharm.* 128, 355.

— *Par. Soc. Bull.* 4, 429; *Ann. Pharm.* 139, 372). — 7. Aus *Acrol* in gleicher Weise. Natriumamalgam bildet mit wässrigem Acrol ein Gemenge von Isopropyl- und Allylalkohol, doch zuweilen nur Harz; Zink und Salzsäure erzeugen Allylalkohol, Isopropylalkohol und Acropinakon. LINNEMANN.

Darstellung. Aus Aceton. Man versetzt mit 5 Maass Wasser verdünntes Aceton (von 56° Siedpunkt) allmählich mit Natriumamalgam, bis sich eine leichte Schicht aussondert, giesst sämmtliche Flüssigkeit vom Quecksilber ab, destillirt, so lange noch brennbares Destillat übergeht, verdünnt dieses abermals mit 5 Maass Wasser, behandelt wieder mit Natriumamalgam und wiederholt diese Operationen 6 Mal oder so oft, bis das Amalgam viel Gas entwickelt. Das Destillat wird mit kohlensaurem Kali entwässert, durch mehrmaliges Destilliren von den über 100° siedenden Antheilen befreit, und mit feingepulvertem trocknen Chlorcalcium zum Brei zusammengerieben, welcher bald erstarrt. Diese Masse verliert im Vacuum neben Vitriolöl alles anhängende Aceton, was man durch öfteres Zerreiben und Auspumpen befördert, und wird zum staubigen geruchlosen Pulver, welches die Chlorcalciumverbindung des Isopropylalkohols ist. Man unterwirft sie der Destillation über freiem Feuer, zerlegt das Destillat durch gebrochene Destillation und reinigt die bei 82 bis 84° übergehenden Antheile, 5/8 betragend, durch Rectificiren über Natrium. LINNEMANN.

FRIEDEL entwässert die aus wässrigem Aceton durch Natriumamalgam erzeugte leichte Schicht mit kohlensaurem Kali, verwandelt den zwischen 80 und 90° übergehenden Antheil durch Behandeln mit Iod und Phosphor in Iodpropylafer, welcher durch Rectificiren und Aussondern des bei 90 bis 95° siedenden Antheils gereinigt und mit essigsaurem Silberoxyd in den bei 90 bis 95° siedenden Essigpropylester verwandelt wird. Aus dem Ester wird der Alkohol durch Kali geschieden. Oder Er schüttelt den bei 80 bis 90° übergehenden Antheil mit conc. 2-fach-schwefligsaurem Natron und lässt längere Zeit damit stehen, destillirt den flüssig gebliebenen Antheil im Vacuum bei sehr niedriger Temperatur, rectificirt das Destillat über Baryt, endlich wiederholt über Natrium.

Eigenschaften. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Weingeistgeruch. Siedet bei 0,739 M. Druck bei 83 bis 84°. Spec. Gew. = 0,791 bei 15°. Erstarrt nicht bei — 20°. Optisch unwirksam. LINNEMANN.

Andere Angaben über Siedpunkt und spec. Gewicht:

Isopropylalkohol aus:	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
Aceton	86—88°	—	FRIEDEL.
Propylen	81—82°	0,817 bei 17°	BERTHELOT.
Glycerin, Iodpropylafer . . .	82—85°	—	ERLENMEYER.
Iodallylafer, Iodpropyl	85—88°	—	SIMPSON.

			SIMPSON.	LINNEMANN. Mittel.
6 C	36	60,00	59,21	59,91
8 H	8	13,33	13,47	13,52
2 O	16	26,67	27,32	26,57
$C^6H^8O^2$	60	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* mit stärker russender Flamme als Weingeist. BERTHELOT. — 2. Bildet mit *Vitriolöl* Propylschwefelsäure, schwärzt sich beim Erhitzen mit Vitriolöl und Sand unter Entwicklung von Gasen, welche aus Propylen und Propylwasserstoff

bestehen. BERTHELOT. — 3. Wird durch *Chromsäure* zu Aceton mit wenig Essigsäure oxydirt. FRIEDEL. So verhält sich auch BERTHELOT's und ERLENMEYER's Isopropylalkohol.

4. Wird in der Kälte durch *Brom* langsam unter Freiwerden von etwas Hydrobrom verändert; erwärmt man, wenn die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so entstehen zwei Schichten, deren untere bei 60 bis 63° siedenden Bromisopropylafer, C^6H^7Br, ferner 3-fach und 4-fach-Bromaceton enthält, welche letzteren beiden beim Erhitzen verkohlen, aber im Vacuum bei 2 Centim. Quecksilberdruck zwischen 130 und 150° übergehen. $6C^6H^8O^2 + 8Br = C^6H^3Br^3O^2 + 5C^6H^7Br + 10HO$. FRIEDEL. LINNEMANN erhielt beim Vermischen mit 5 Th. = 2 At. Brom, wobei anfangs lebhaftes Erwärmen stattfand, Bromisopropylafer, Zweifach-Brompropylen, $C^6H^6Br^2$, und Bromsubstitutionsproducte des Acetons, Dibromhydrin war nicht vorhanden, auch kein Bromoform, welches aber durch Kalilauge aus dem Bromaceton erzeugt wird.

5. Isopropylalkohol löst *Natrium* unter Wasserstoffentwicklung, er bildet nach Art anderer Alkohole mit den Säuren Ester. BERTHELOT. FRIEDEL.

Verbindungen. Mit Wasser. Bildet 3 Hydrate.

a. *Mit 2/3 At. Wasser.* — $3C^6H^8O^2,2HO$. Der bei 81° siedende Antheil eines mit wasserfreiem Kupfervitriol behandelten Isopropylalkohols zeigte bei 15° 0,800 spec. Gew. und nachstehende Zusammensetzung, auch könnte BERTHELOT's Isopropylalkohol aus Propylen von 81 bis 82° Siedpunkt, 0,817 spec. Gew. bei 17° hierher gehören. LINNEMANN.

			LINNEMANN.
18 C	108	54,54	54,15
26 H	26	13,13	13,40
8 O	64	32,32	32,45
$3C^6H^8O^2,2HO$	198	100,00	100,00

b. *Mit 1 At. Wasser.* — $C^6H^8O^2,HO$. Entsteht bei unvollständigem Entwässern von c mit kohlensaurem Kali, LINNEMANN, von wasserhaltigem Isopropylalkohol mit Kupfervitriol. ERLENMEYER. Siedet bei 80°.

c. *Mit 4/3 At. Wasser.* — $3C^6H^8O^2,4HO$. Wird durch Destilliren von wässrigem Isopropylalkohol aus dem Wasserbade erhalten. Siedet bei 78 bis 80° bei 0,738 M. Druck. Spec. Gew. 0,832 bei 15°. Erstarrt nicht bei — 20°. LINNEMANN.

			LINNEMANN.
18 C	108	50,00	49,56
28 H	28	12,96	13,37
10 O	80	37,04	37,07
$3C^6H^8O^2,4HO$	216	100,00	100,00

Löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser und wird aus der Lösung durch kohlensaures Kali oder durch genug Chlorcalcium wieder geschieden. Verdünnt man im letzteren Falle mit Wasser bis zur Vereinigung beider Schichten und erwärmt, so erfolgt Trennung, beim Erkalten Wiedervereinigung. BERTHELOT. FRIEDEL.

Bildet mit *Chlorcalcium* eine feste geruchlose pulvrige Verbindung, welche durch trockne Destillation oder durch Wasser zerlegt wird. LINNEMANN.

Propylaldehyd oder Sixaldid (V, 108).



$C^6H^6O^2 = C^6H^6,O^2$.

LIMPRICHT u. v. USLAR. *Ann. Pharm.* 94, 326.
WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 450.
MICHAELSON. *Compt. rend.* 59, 388; *Ann. Pharm.* 133, 182. — *Compt. rend.* 59, 442; *Ann. Pharm.* 134, 68; *Lieb. Kopp* 1864, 335 und 336.

Propylal.

Beim Destilliren von Weizenkleber mit Braunstein und Schwefelsäure erhielt KELLER (*Ann. Pharm.* 72, 24) eine dem Aldehyd der Metacetsäure von GUCKELBERGER (V, 108) ähnliche Flüssigkeit von 60 bis 80° Siedpunkt, welche aber mit Platinmohr keine Säure bildete. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 111, 286) hält diese Flüssigkeiten für das isomere Aceton, welches sich bei GUCKELBERGER's Versuch wegen Gehalt an Butylaldehyd mit Platinmohr säuerte.

Bildung. 1. Aus Butylalkohol bei der Oxydation mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben Propionsäure. Das so erhaltene Aldehyd siedet bei 59 bis 61°, zeigt 2,06 Dampfdichte (Rechn. = 2,01) und erzeugt mit Silberoxyd und Wasser Propionsäure. MICHAELSON. — 2. Aus Propylglycol beim Erhitzen mit Chlorzink. Es gehen von 55 bis 200° siedende Producte über, deren unter 65° siedender Antheil stark nach Aldehyd riecht und die Zusammensetzung des Propylaldehyds zeigt. WURTZ.

3. Durch trockne Destillation von butteressigsaurem Baryt oder Bleioxyd, gebrochene Destillation des übergehenden Gemenges von Propylal und Propion, und Auffangen des gegen 66° siedenden Antheils wird das (nach LIMPRICHT u. v. USLAR mit Propylaldehyd isomere, nicht identische) Propylal erhalten, von eigenthümlichem Geruch, mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether. Es wird durch warme Kalilauge gelb gefärbt, reducirt heisses Silberoxydammoniak, liefert auch in der Kälte mit wässrigem oder ätherischem Ammoniak keine Krystalle und löst sich in conc. 2-fach-schwefligsauren Alkalien unter Freiwerden von Wärme, erst nach langem Stehen wenig Krystalle abscheidend. LIMPRICHT u. v. USLAR. — 4. Bei der trocknen Destillation von buttersaurem mit ameisensaurem Baryt wird eine Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Behandeln mit Bleioxyd und dem Trocknen mit Chlorcalcium nacheinander Propylaldehyd und Butylaldehyd übergehen lässt, durch gebrochene Destillation zu scheiden. Das Propylaldehyd siedet bei 54 bis 63°, zeigt 0,8284 spec. Gew. bei 0°, 2,03 Dampfdichte; es löst sich in Wasser, wird an der Luft rasch sauer, scheidet aus feuchtem Silberoxyd Metall und bildet beim Erhitzen damit propionsaures Salz. MICHAELSON. — 5. Destillirt man propionsauren mit ameisensaurem Baryt, so wird eine bei 48 bis 55° siedende Flüssigkeit mit 58,03 Proc. C, 10,31 H erhalten, vielleicht unreines Propylaldehyd. LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 97, 369).

Als 300 Grm propionsaurer Kalk mit der äquivalenten Menge ameisensauren Kalks gemischt und destillirt wurden, gingen 170 Gr. Flüssigkeit über, zu 2/3 Maass aus einer wässrigen, zu 1/3 aus einer aufschwimmenden Oelschicht bestehend. Letztere zerfiel beim Schütteln mit 2-fach-schwefligsaurem Natron in einen unverbundenen Antheil, welcher meist bei 100° siedete und die Zusammensetzung des Propions zeigte; sowie in einen aus der Verbindung mit 2-fach-schwefligsaurem Natron durch nicht überschüssiges Kali zu scheidenden Antheil. Letzterer liess bei der gebrochenen Destillation übergehen: a. Wenig Destillat von 55 bis 70° mit 58,00 Proc. C, 11,24 H, aldehydartig erstickend riechend, auch Silberoxydammoniak reducirend und an der Luft sauer werdend; — b. Zwischen 78 bis 100° Producte, deren Kohlenstoffgehalt von 54 bis 64

Proc. steigt, während jedes von ihnen nahezu 12,3 Proc. H hält. — c. Zwischen 136 und 140° das Meiste, mit 73,29 Proc. C, 12,41 H. Auch dieser Antheil ist ein Gemenge, aus welchem sich kein Biäthylaceton von 137°5 Siedpunkt sondern lässt. Ueberhaupt wird so kein Propionaldehyd erhalten. SIERSCH (*Ann. Pharm.* 142, 115).

			MICHAELSON. 1. Mittel.	WURTZ. 2.	LIMPRICHT u. v. USLAR. 3. Mittel.	MICHAELSON. 5.
6 C	36	62,07	62,07	61,48	63,14	62,34
6 H	6	10,37	10,58	11,56	11,04	10,68
2 O	16	27,56	27,35	26,96	25,82	26,98
$C^6H^6O^2$	58	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Propylenoxyd und mit Aceton.

* Propylenoxyd (V, 110).



$C^6H^6O^2 = C^6H^6,O^2$.

OSER. *Par. Soc. Bull.* 1860, 235; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 253; *Lieb. Kopp* 1860, 447.

Wird durch Zerlegen von Hydrochlor-Propylenoxyd mit Kalilauge gebildet. WURTZ (*Ann. Pharm.* 110, 127). Man destillirt, entwässert das Destillat mit Stücken Kalihydrat und scheidet das Propylenoxyd durch gebrochene Destillation.

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, etwas herbem und stechendem Geschmack. Siedpunkt 35°; spec. Gew. = 0,859 bei 0°; Dampfdichte bei 95° = 2,054 (Rechn. = 2,003). OSER. — Wird durch Brom angegriffen, durch Natriumamalgam und Wasser in Isopropylalkohol verwandelt. LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 140, 178). Mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether, löst sich nicht in wässrigem Chlorcalcium und Chlormagnium, beim Erhitzen mit letzterer Flüssigkeit wird Magnesiahydrat ausgeschieden.

			OSER. Mittel.
6 C	36	62,10	62,12
6 H	6	10,35	10,65
2 O	16	27,55	27,23
$C^6H^6O^2$	58	100,00	100,00

Aceton.



$C^6H^6O^2 = C^6H^6,O^2$.

Vergl. *Suppl.* 263. — Durch Bildungs- und Zersetzungsweisen gehört Aceton mit gleichem Rechte wie andere Isopropylverbindungen zu den Verbindungen mit 6 At. Kohle, oder vielmehr es ist besonders geeignet zu zeigen, dass sich die in diesem Handbuche zu Grunde gelegte Eintheilung in Verbindungen mit verschiedenem Kohlegehalt nicht mehr in früherer Weise durchführen lässt. Denn während die Bildung von Aceton aus Chloracetyl und Zinkmethyl (*Suppl.* 263) dasselbe als Methylacetyl erscheinen lässt, ist das Chloracetyl selbst als Methyl verbunden mit Chlor und C^2O^2 und demnach das Aceton als Bimethylverbindung anzusehen. Dagegen liefert das Aceton bei vielen Zersetzungsweisen Propylverbindungen.

Die jetzt herrschende Ansicht erkennt im Aceton eine Verbindung zweier Alkoholradicale, vereinigt durch den Atomcomplex C^2O^2 und nimmt in den als *Acetone* zu bezeichnenden Verbindungen die gleiche Gruppirung der Bestandtheile an. Hiermit verändert sich die Nomenklatur der Acetone, wie folgende Beispiele zeigen:

Aceton, $C^6H^6O^2 = C^2H^3,C^2H^3,C^2O^2$, wird *Bimethylaceton.*

Methylaceton (*Suppl.* 277 und unten), $C^8H^8O^2 = C^2H^3,C^4H^5,C^2O^2$, wird *Methyläthylaceton.*

Aethylaceton, $C^{10}H^{10}O^2$, kann 3 verschiedene Formeln und Namen erhalten, wie beim Propion angegeben ist.

* Propylglycol oder Propylenalkohol (V, 110).



$$C^6H^8O^4 = C^6H^6,H^2O^4.$$

Ad. Wurtz. *Compt. rend.* 45, 306; *Ann. Pharm.* 105, 202; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 438; *Lieb. Kopp* 1857, 463; 1859, 497. — *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 124; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 380; *Lieb. Kopp* 1861, 655.

Lourenço. *Compt. rend.* 52, 1043; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 320; *Ann. Pharm.* 120, 89; *Lieb. Kopp* 1861, 654.

Bildung. 1. Aus Propylen, welches man nacheinander in Zweifach-Brompropylen, Zweifach-Essigpropylenester und durch Kalihydrat in Propylglycol verwandelt. Wurtz. — 2. Aus Glycerin, aus welchem man Chlorhydrin, dann durch Natriumamalgam Propylglycol erhält. Lourenço.

Darstellung. 1. Man destillirt 1 At. Zweifach-Essigpropylenester mit 2 At. Kalihydrat, versetzt das Destillat mit Kali bis zur schwach alkalischen Reaction und rectificirt. Wurtz. — 2. Man fügt zu Chlorhydrin, welches mit seinem Maass Wasser verdünnt ist, Natriumamalgam, lässt 2 bis 3 Tage stehen, zieht mit Weingeist aus, neutralisirt das Filtrat mit Essigsäure und destillirt, wo anfangs Weingeist und Wasser übergehen, welchen bei 180 bis 190° Propylglycol folgt. Lourenço.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses klebriges Oel von süssem Geschmack. Spec. Gew. 1,051 bei 0°, 1,038 bei 23°. Siedpunkt 188 bis 189°. Dampfdichte = 2,596° (Rechn. = 2,631). Wurtz.

			Wurtz.	Lourenço.
6 C	36	47,36	47,33	47,13
8 H	8	10,52	10,66	10,43
4 O	32	42,12	42,01	42,44
$C^6H^8O^4$	76	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Lässt man zu einem Gemenge von Propylenalkohol mit Platinmohr, Platinschwamm und Wasser allmählich *Luft* treten, so entsteht besonders in der Kälte Milchsäure, bei leicht eintretender zu rascher Oxydation werden Glycolsäure und Kohlensäure gebildet. — 2. *Salpetersäure* von 1,15 spec. Gew. und stärkere wirkt lebhaft, unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlensäure hauptsächlich Glycolsäure, bei starker Salpetersäure auch Oxalsäure erzeugend. Ein Mal bemerkte Wurtz die Bildung einer in Wasser löslichen klebrigen Materie, vielleicht eines Glycolaldehyds, ein anderes Mal zeigte die erhaltene Säure eine der Malonsäure sich nähernde Zusammensetzung. —

3. Wässriges Propylglycol erwärmt sich beim Eintragen von *übermangansaurem Kali*, unter Fällung von Manganoxyd werden kohlensaures und essigsaures Kali gebildet. — 4. Wird durch Erhitzen mit sehr conc. wässriger *Hydriodsäure* unter Ausscheidung von Iod in Iodisopropylafer verwandelt. $C^6H^8O^4 + 3HJ = 2J + C^6H^7J + 4HO$. Wurtz. — 5. Verschluckt beim Erhitzen *Salzsäuregas* unter Bildung von Hydrochlor-Propylenoxyd. Wurtz. Oser (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 253). — 6. Zersetzt sich heftig mit *Fünffachchlorphosphor* zu Salzsäure, Chlorphosphorsäure und Zweifach-Chlorpropylen. — 7. Entwickelt beim Erhitzen mit Stücken *Kalihydrat* auf 250° lebhaft Wasserstoff, neben viel Oxalsäure werden ein Harz und wenig einer Säure gebildet, deren Kalksalz, aus der weingeistigen Lösung durch Aether fällbar, 18 Proc. Calcium hält (Rechn. für milchsauren Kalk = 19,2 Proc. Ca). — 8. Beim Erhitzen einer Lösung von *Chlorzink* in Propylglycol gehen Wasser und ein leichtes Oel über. Letzteres hält von 50 bis über 200° siedende Producte, unter denen Propylaldehyd zu sein scheint. Wurtz.

Propylglycol löst *Natrium* unter Wasserstoffentwicklung; es mischt sich mit *Wasser* und *Weingeist*, und erfordert 12 bis 13 Maass *Aether* zur Lösung. Wurtz.

Metacetsäure oder Propionsäure (V, 110).



$$C^6H^6O^4 = C^6H^6,O^4.$$

Keller. *Ann. Pharm.* 72, 24; *Lieb. Kopp* 1849, 511. — *Ann. Pharm.* 73, 205; *Lieb. Kopp* 1850, 396.
Wrightson. *Ann. Pharm.* 90, 44; *Phil. Mag.* (4) 6, 88; *Lieb. Kopp* 1853, 438.
Strecker. *Ann. Pharm.* 92, 80; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 340; *Lieb. Kopp* 1854, 439.
Wanklyn. *Chem. Soc.* 11, 103; *Ann. Pharm.* 107, 125; *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 42; *Lieb. Kopp* 1858, 378.

Vorkommen. Neben andern Säuren in den Früchten von *Gingko biloba*, Béchamp (*Compt. rend.* 58, 135; *Ann. Pharm.* 130, 364); in dem über Fliegenschwamm, Bornträger (*N. Jahrb. Pharm.* 8, 222; *Lieb. Kopp* 1857, 515), mit den Blüthen von *Achillea Millefolium*, Krämer (*N. Br. Arch.* 51, 18) destillirten Wasser. — Neben Essigsäure in der Rindsgalle. Dogiel (*J. pr. Chem.* 101, 298).

Bildung. Zu 1. *Durch Synthese kohlenstoffärmerer Verbindungen.* Natriumäthyl verschluckt Kohlensäure unter Freiwerden von Wärme und wird zur weissen Masse von propionsaurem Natron. Wanklyn. Erhitzt man Iodvinafer mit Aether, Zink und kohlensaurem Kali 18 Stunden auf 170°, so bleibt nach dem Abdestilliren des gebildeten Zinkäthyls ein Rückstand, aus welchem Schwefelsäure Propionsäure scheidet. Kolbe u. Frankland (*Ann. Pharm.* 113, 298). — Die Lösung von Kalihydrat oder von Natriumalkoholat in absolutem Weingeist verschluckt Kohlenoxydgas unter Bildung von Ameisensäure und etwas Propionsäure. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 61, 463; *Lieb. Kopp* 1861, 107). — Mit Salzsäure gesättigter Cyanvinafer setzt im zugeschmolzenen Rohr nach Monaten Krystalle ab $= C^6NH^5,HCl$, deren wässrige Lösung

sich beim Aufbewahren unter Bildung von Salmiak und Propionsäure zersetzt. Gautier (*Compt. rend.* 63, 920; *Krit. Zeitschr.* 10, 14). — Entsprechend zerfällt Zweifach-Hydrobrom-Cyanäthyl mit Wasser. Engler (*Krit. Zeitschr.* 10, 506).

Zu 2. *Durch oxydirende oder Spaltungs-Processe.* Propylaldehyd (sowohl das aus Butylalkohol wie das durch trockne Destillation von buttersaurem mit ameisensaurem Baryt dargestellte) wird durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser zu Propionsäure. Michaelson. — Beim Erhitzen von Aceton mit Kalilauge und Silberoxyd werden neben Ameisensäure, Essigsäure, gefärbten Producten und vielleicht auch Acrylsäure, kleine Mengen Propionsäure gebildet. Städeler (*Ann. Pharm.* 111, 287). Das durch direkte Vereinigung von Aceton mit 2 At. Brom entstehende Bromaceton bildet mit (wenig) Silberoxyd Propionsäure und Hydrobrom-Acrol. Linnemann (*Suppl.* 263).

Aus Morley's Propion durch Salpetersäure; aus Wanklyn's Propion (Biäthylaceton) durch Chromsäure, im letzteren Falle neben Essigsäure. In gleicher Weise aus Propylamin, Chapman u. Thorp, aus Pseudobutylalkohol und Propylbimethylcarbinol. Butlerow. Aus Amylen durch übermangansaures Kali neben Ameisensäure und Essigsäure nach Truchot (*Compt. rend.* 63, 274), nicht nach Chapman u. Thorp, welche Kohlensäure und Essigsäure erhielten; aus Betahexylen durch Chromsäure, neben Essigsäure und Kohlensäure. Chapman u. Thorp. — Meist neben vielen anderen Producten: bei der Oxydation von Asafoetidaöl (VII, 1808) mit Chromsäure, Natronkalk oder Salpetersäure, Hlasiwetz, von Senföl, Hlasiwetz, Terpenthinöl, Schneider (VII, 235), mit Salpetersäure. Der flüchtigere Theil der Brenzöle, welche bei der trocknen Destillation von Rüböl erhalten werden, liefert neben andern fetten Säuren Propionsäure, wenn man ihn mit conc. Salpetersäure, Propionsäure und Essigsäure, wenn man mit Chromsäure erhitzt. Schneider (VII, 1944). Bei der Oxydation von Pflanzenkleber mit Braunstein und Schwefelsäure. Keller (*Ann. Pharm.* 72, 24).

Zu 4. Glycerin wird bei Gegenwart freien Alkalis durch Ozon zu Propionsäure (Ameisensäure und Kohlensäure) oxydirt. v. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 125, 213). Aber die von Döbereiner (V, 110) bemerkte Säure, welche sich beim Aussetzen von Glycerin mit Platinmohr an die Luft bildet, hält Socoloff (*Ann. Pharm.* 106, 106) für Glycerinsäure.

Neben Essigsäure beim Einwirken von schmelzendem Kalihydrat auf Angeliksäure, Chiozza (Vergl. VII, 287), auf Methylcrotonsäure, Frankland u. Duppa; neben Ameisensäure oder Kohlensäure in gleicher Weise aus Methacrylsäure. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 136, 1).

Bernsteinsäure erzeugt Propionsäure, wenn ihre wässrige Lösung bei Gegenwart von Uranoxyd dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, wobei Kohlensäure entweicht. Seekamp (*Ann. Pharm.* 133, 253). Auch gelingt es zuweilen durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat kleine Mengen Propionsäure zu erhalten. Kolbe (u. Koch) (*Ann. Pharm.* 119, 173). — Aus Baldriansäure bildet übermangansaures Kali Propionsäure und andere Säuren. Neubauer (*Ann. Pharm.* 106, 62).

Argyraescin (VII, 2028) und andere Stoffe der Rosskastanien liefern als Spaltungsproduct Propionsäure. Rochleder. Auch sah Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 118, 230) die Säure unter den durch Schwefelsäure aus Thierwolle erzeugten Producten auftreten.

2*a*. *Durch Reduction* aus Milchsäure mit Hülfe von Hydriod oder Iodphosphor, Lautemann (*Ann. Pharm.* 113, 217); in gleicher Weise aus Brenztraubensäure, welche zunächst in Milchsäure übergeht,

Wislicenus (*Ann. Pharm.* 126, 225); mit Hülfe von Natriumamalgam aus Acrylsäure, Linnemann (*Ann. Pharm.* 125, 317). Auch die (aus Milchsäure zu gewinnende) Chlorpropionsäure wird durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu Propionsäure. Ulrich (*Ann. Pharm.* 109, 268). In gleicher Weise oder durch Natriumamalgam sind Brom- und (die aus Glycerinsäure entstehende) Iodpropionsäure reducirbar. Letztere Säure wird auch durch Hydriodsäure bei 180° unter Ausscheidung von Iod in Propionsäure verwandelt. Kekulé (*Ann. Pharm.* 131, 223).

Aus Salpetrig-Mylester. Tropft man Salpetrigmylester zu erkälteter wasserfreier Phosphorsäure und zerlegt die entstandene braune feste Masse durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak, während sich im Rückstande Propionsäure und Essigsäure gebildet finden. Hier entsteht vielleicht durch Austritt von 4 At. Wasser aus Salpetrigmylester die Verbindung $C^{10}H^7N$, welche sich nach Art der Cyanverbindungen mit Kali zerlegt. Chapman (*Chem. Soc.* (2) 4, 326; *Krit. Zeitschr.* 9, 569).

Zu 7. Propionsäure ist ein häufig auftretendes Fäulniss- oder Gährungsproduct. Bei Darstellung von Milchsäure nach Bensch' Weise (V, 854) zeigte sich der milchsaure Kalk nach einjährigem Stehen bei nicht mehr als 22° in propionsaures Salz verwandelt. Strecker. Bei der Fäulniss von Citronensäure mit Käs und Kreide sah How (*Chem. Soc.* 5, 1; *Ann. Pharm.* 84, 287) zuweilen Propionsäure auftreten. Sie entsteht nach Keller (*Ann. Pharm.* 73, 205) bei der Gährung von Weizenkleie mit Lederabfällen, doch gelang Forster (*Chem. Soc.* 5, 28; *Lieb. Kopp* 1852, 492) nicht sie nach Keller's Vorschrift zu erhalten, auch hält Strecker die Natur der so oder (nach V, 110) bei Fäulniss von Erbsen oder Linsen sich bildenden Säure nicht für festgestellt. In gegohrenem diabetischen Harn fand Klinger (*Ann. Pharm.* 106, 18) auch Propionsäure, nicht Neubauer und Fonberg. Sie bildet sich beim Faulen von Hefe, Hesse (*J. pr. Chem.* 71, 471), und findet sich, wohl ähnlichen Processen ihre Entstehung verdankend, in kleinen Mengen in verdorbenen Weinen, Béchamp (*Compt. rend.* 54, 1148; *Lieb. Kopp* 1862, 685), Winckler (*Jahrb. pr. Pharm.* 26, 209); in den Mineralwässern von Brückenau, Scherer (*Ann. Pharm.* 99, 257), von Weilbach, Fresenius (*J. pr. Chem.* 70, 1) im Guano, Lucius (*Ann. Pharm.* 103, 105).

Zu 8. Bei der trocknen Destillation von Torf, Sullivan (*Lieb. Kopp* 1858, 280), von Bernstein, in das rohe Bernsteinöl übergehend. Marsson (*N. Br. Arch.* 62, 1).

Bei Auffindung von Propionsäure ist zu berücksichtigen, dass aus essigsauren und buttersauren oder ähnlich gemischte Salze die Zusammensetzung der propionsauren zeigen können.

Darstellung. Man digerirt 1 Th. Cyankalium mit 2 Th. Iodvinafer und 3 Th. Weingeist, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, destillirt, kocht das Destillat mit Kalilauge und zersetzt das erzeugte Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure. Es gehen mit den Wasserdämpfen Essigsäure und Propionsäure über, welche man an Natron bindet und durch Umkrystallisiren trennt. Die Mutterlauge, welche das propionsaure Salz hält, wird eingedampft, der Rückstand zum Schmelzen erhitzt, um beigemengte flüchtige Producte zu zerstören, und mit Schwefelsäure zerlegt. Man destillirt und entwässert die Säure mit Chlorcalcium, dann noch mit Phosphorsäure. Engler (*Ann. Pharm.* 133, 143).

Die folgende Darstellungsweise bedarf der Bestätigung:

Man zerrührt 2 bis 3 Pfd. Weizenkleie mit 20 bis 30 Pfd. Wasser von 60° zum Brei, welchen man mit 1/4 der Kleie an grob zerschnittenen Rindsleder-

abfällen und mit gepulverter Kreide am warmen Orte der Gährung überlässt. Man colirt, laugt mit heissem Wasser aus, verwandelt in Natronsalz und zerlegt mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch ein Gemenge von Essigsäure und Metacetsäure erhalten wird. KELLER.

Eigenschaften. Spec. Gew. = 0,9911 bei 25°2, = 1,0161 bei 0°. Siedpunkt = 141°6 bei 0,7546 Meter Druck, KOPP (*Ann. Pharm.* 95, 307; *Lieb. Kopp* 1855, 36), = 142°. LIMPRICHT u. v. USLAR (*Ann. Pharm.* 94, 322).

Zersetzungen. Bildet beim Erhitzen mit *Brom* Brompropionsäure. FRIEDEL u. MACHUCA (*Compt. rend.* 53, 408). — Wird bei 100° durch eine Lösung, welche 5 Proc. 2-fach-chromsaures Kali und genug Schwefelsäure hält, in 24 Stunden nicht verändert, aber bei 130° durch eine 8-proc. Lösung unter Bildung von viel Kohlensäure oxydirt. CHAPMAN u. THORP (*Chem. Soc.* (2) 4, 477; *Ann. Pharm.* 142, 165). — Die Zersetzung der Salze bei der trockn. Destill. s. bei Propion und Propylaldehyd.

Die Säure mischt sich mit *Wasser* nach allen Verhältnissen, aber wird durch Chlorcalcium als Oelschicht abgeschieden. LIMPRICHT u. v. USLAR.

Propionsaures Kali. — $C^6H^5KO^4$. Krystallisirt aus der eingeengten wässrigen Lösung erst bei Zusatz von absolutem Weingeist in farblosen Blättern, aus der weingeistigen Lösung scheidet Aether perlglänzende Schuppen. Schmelzbar, erstarrt zur blättrigen Masse. — Zerfliesst an der Luft. Hält bei 130° 41,9 Proc. Kali (Rechn. = 42,1 Proc. KO). STRECKER.

Propionsaures Natron. — Die stark eingeengte Lösung erstarrt zur talgartigen Masse, welche lufttrocken 2 At. Wasser hält und dieses bei 120° verliert. STRECKER.

Propionsaurer Baryt. — $C^6H^5BaO^4$. Farblose Säulen des rhombischen Systems, welche (nach dem Trocknen neben Vitriolöl, WRIGHTSON) bei 100° 1 At. Wasser verlieren (5,97 Proc. WRIGHTSON, 6,1 Proc. STRECKER). Hält bei 100° 54,2 Proc. Baryt (Rechn. = 54,1 Proc.). — Löst sich in 1,3 Th. Wasser von 16°, nicht in absolutem Weingeist, in solchem von 85 Proc. beim Kochen, beim Erkalten krystallisirend. STRECKER. — KELLER's Beschreibung ist abweichend.

Propionsaurer Kalk. — Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in schönen langen Säulen und Büscheln, WRIGHTSON, beim Eindampfen in fettglänzenden Blättern. STRECKER. Luftbeständig, verliert nicht neben Vitriolöl, aber bei 100° 8,8 Proc. = 1 At. Wasser. WRIGHTSON. Löst sich wenig in Weingeist. STRECKER.

Bei 100°.			WRIGHTSON.	STRECKER.
$C^6H^5O^3$	65	69,89		
CaO	28	30,11	30,4	29,5
$C^6H^5CaO^4$	93	100,00		

Das *Magnesiasalz* bildet eine durchsichtige rissige Masse, das *propionsaure Zinkoxyd* Blätter, welche bei 100° Säure verlieren. STRECKER.

Propionsaures Bleioxyd. — *Halb.* — Aus dem conc. wässrigen einfach-sauren Salz fällt Ammoniakwasser amorphen Niederschlag,

der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in Nadeln ausscheidet. Auch durch Kochen von Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd und Einengen werden feine Nadeln erhalten, welche nach dem Trocknen neben Vitriolöl nicht bei 120⁰ an Gewicht verlieren. Sie halten 77,9 Proc. Bleioxyd, der Formel $C^6H^5PbO^4,PbO$ entsprechend (Rechnung = 77,5 Proc. PbO). STRECKER.

Propionsaures Kupferoxyd. — Schöne grosse Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems, welche neben Vitriolöl, v. ALTH, erst bei 100⁰, WRIGHTSON, 1 At. Wasser verlieren. S. bei SCHABUS (*Lieb. Kopp* 1854, 441), v. ALTH (*Ann. Pharm.* 91, 175) die krystall. Angaben.

			WRIGHTSON.	v. ALTH.
$C^6H^5O^3$	65	57,02		
CuO	40	35,09	34,70	34,44
HO	9	7,89	7,52	7,96
$C^6H^5CuO^4$ + Aq	114	100,00		

Pseudoessigsäure oder Butteressigsäure (V, 115).

LIMPRICHT u. v. USLAR. *Ann. Pharm.* 94, 321; *Chem. Gaz.* 1855, 381; *Lieb. Kopp* 1855, 508.

Entweder als eine Verbindung oder als ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure nach gleichen Atomen zu betrachten, aber sicher verschieden von Propionsäure (Vergl. V, 115).

Trägt man eine Lösung, welche buttersaures und essigsaures Salz nach gleichen Atomen hält, in verdünnte Schwefelsäure, so wird Butteressigsäure ausgeschieden, deren Barytsalz = $C^6H^5BaO^4$ + Aq in rhombischen Säulen, deren Kalksalz in regelmässigen Octaëdern anschiesst, aber durch Zerlegen des Barytsalzes mit Kupfervitriol werden Salze der angewandten Säuren erhalten. NICLÈS (*N. J. Pharm.* 33, 351; *Lieb. Kopp* 1858, 294).

Die aus NÖLLNER's butteressigsaurem Kalk geschiedene Säure riecht schwach, der Propionsäure ähnlich und kaum nach Buttersäure, auch wenig beim Destilliren. Sie ist mit Wasser mischbar, aus welcher Lösung sie durch Chlorcalcium geschieden wird, ohne in Buttersäure und Essigsäure zu zerfallen. Aber beim Destilliren wird ein von 120 bis über 160⁰ steigender Siedpunkt bemerkt und durch oft wiederholte gebrochene Destillation gelingt es, sie fast ganz in Buttersäure und Essigsäure zu scheiden. Die gleiche Scheidung tritt ein beim Einwirken von Chlorphosphorsäure auf butteressigsaures Natron, wo Chloracetyl und Chlorbutyryl, und beim Destilliren von butteressigsaurem Natron mit Weingeist und Vitriolöl, wo Essig- und Buttervinester auftreten. Dagegen bildet sie ein eigenthümliches Barytsalz in guten Krystallen, bei dessen trockner Destillation Propion, Propylaldehyd und Propylen auftreten. LIMPRICHT u. v. USLAR.

Aus mässig verdünntem butteressigsauren Bleioxyd scheiden sich nach Zusatz von salzsaurem Baryt schöne gestreifte Säulen mit quadratischer Grundfläche, welche beim Erhitzen 2,59 Proc. Wasser verlieren und sich in Wasser lösen. NICLÈS (*Compt. rend.* 56, 388; *Chem. Centr.* 1863, 823). S. auch CARIUS (*Compt. rend.* 56, 595), und NICLÈS' Entgegnung (*Compt. rend.* 56, 796; *Répert. Chim. pure* 5, 356).

			Niclès.
36 C	216	17,61	17,45
33 H	33	2,69	2,55
27 O	216	17,61	16,77
4 Pb	416	33,93	33,87
4 Ba	274	22,35	23,35
2 Cl	71	5,81	6,01
$3(C^6H^5PbO^4,C^6H^5BaO^4,HO) + BaCl + PbCl$	1226	100,00	100,00

* Propylschwefelsäure (V, 113).



$$C^6H^8S^2O^8 = C^6H^8O^2,2SO^3.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 399.

Wird durch Erwärmen von Isopropylalkohol mit Vitriolöl oder durch Einleiten von Propylen in Vitriolöl erhalten. — Chancel (*Ann. Pharm.* 87, 127) erhielt aus seinem Propylalkohol (*Suppl.* 575) gleichfalls eine Propylschwefelsäure, deren leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Kalisalz 48,4 Proc. schwefelsaures Kali hielt (Rechn. für $C^6H^7KO^2,S^2O^6$ = 48,9 Proc. KO,SO^3).

1. Die Lösung von Propylen in Vitriolöl lässt schon beim Neutralisiren mit kohlensaurem Kali etwas Isopropylalkohol entweichen, wird beim Aufkochen wieder sauer und liefert ein sehr lösliches und wenig beständiges *Kalisalz*. — Dieselbe Lösung oder die von Isopropylalkohol in warmem Vitriolöl mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, liefert krystallisirbares *Barytsalz*, entweder im Winter mit 8 At. Wasser, oder bei Anwendung von Propylen und im Sommer mit 2 At. Wasser. Die Lösung dieser Salze wird beim Eindampfen sauer und schwärzt sich am Rande; beim Destilliren mit essigsaurem, buttersaurem oder benzoesaurem Kali liefern diese Barytsalze in gleicher Weise Isopropylester. — Das mit 6 At. Wasser verliert dasselbe, 20,3 bis 21,4 Proc. betragend, im Vacuum (Rechn. für 6 At. = 20,65 Proc. HO).

Im Sommer.			Berthelot.	Im Winter.			Berthelot.	
6 C	36	15,96	16,3	6 C	36	13,77	13,2	14,0
9 H	9	3,99	4,3	13 H	13	4,96	3,5	3,5
3 O	24	10,64		7 O	56	21,42		
BaO,SO^3	116,5	51,67	52,2	BaO,SO^3	116,5	44,55	43,4	42,6
SO^3	40	17,74		SO^3	40	15,30		
$C^6H^7BaO^2,2SO^3 + 2Aq$	225,5	100,00		+ 6Aq	261,5	100,00		

Berthelot berechnet für das Barytsalz mit 6 At. Wasser 2,7 Proc. H, hat also vielleicht auch bei den gefundenen Zahlen den Wasserstoffgehalt des Krystallwassers in Abzug gebracht. Kr.

2. Neutralisirt man die Lösung von Propylen in rauchender Schwefelsäure, oder die Lösung von Isopropylalkohol in Vitriolöl nach dem Entweichen des Propylens, oder auch die von Propylen in Vitriolöl nach längerem Kochen mit Kreide, so werden zerfliessliche Kalksalze erhalten, welche mit benzoesauren Salzen keinen Ester bilden, also vielleicht den isäthionsauren Salzen entsprechen.

* Propylenschwefligsäure oder Bisulfopropiolsäure (V, 113).



$$C^6H^8S^4O^{12} = C^6H^8O^4,4SO^2.$$

Buckton u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 100, 152.
Baumstarck. *Ann. Pharm.* 140, 83.

Bildung. 1. Neben Butterschwefelsäure beim Erhitzen von Butyramid mit rauchender Schwefelsäure. Buckton u. Hofmann. — 2. Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff-Schwefelpropylafer mit Salpetersäure. Husemann. — 3. Beim Einwirken von Schwefeloxychlorür = S^2HO^6Cl (der aus Fünffach-Chlorphosphor und rauchender Schwefelsäure entstehenden Verbindung) auf Buttersäure und Erhitzen des Products auf 140° wird eine braune Masse erhalten, welche beim Auflösen in Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Bleioxyd Krystalle von bisulfopropiolsaurem Bleioxyd liefert. Baumstarck.

Verwandelt man die nach 1 erhaltenen Säuren in Barytsalze und vermischt ihre Lösung mit absolutem Weingeist bis zur bleibenden Trübung, so scheidet sich zuerst butterschwefelsaurer Baryt ab, aus dem Filtrat fällt Weingeist den schwierig zu reinigenden *bisulfopropiolsauren Baryt,* welcher in mikroskopischen Blättchen anschiesst. Diese halten 41,7 Proc. Ba (Rechn. für $C^6H^6Ba^2S^4O^{12}$ = 40,41 Proc. Ba). Buckton u. Hofmann.

	Bleisalz.		Baumstarck.
6 C	36	8,80	8,6
6 H	6	1,47	1,4
2 Pb	207	50,61	50,8
4 SO^3	160	39,12	
$C^6H^6Pb^2S^4O^{12}$	409	100,00	

* Propionschwefelsäure (V, 113).



$$C^6H^6S^2O^{10} = C^6H^6O^4,2SO^3.$$

Buckton u. Hofmann. *Ann. Pharm.* 100, 151.

Bildet sich beim Erhitzen von Propionamid oder von Cyanäthyl mit rauchender Schwefelsäure neben Aethylenschwefligsäure und wird nach *Suppl.* 211 als amorphes Ammoniaksalz erhalten, welches durch absoluten Weingeist als Syrup gefällt wird. Durch Kochen des Ammoniaksalzes mit kohlensaurem Baryt wird das Barytsalz erhalten, welches sich beim Einengen in Körnern, in der Ruhe in seidenglänzenden Krystallen abscheidet.

	Barytsalz bei 170°.		Buckton u. Hofmann.
6 C	36	12,45	11,75
4 H	4	1,38	1,49
2 Ba	137	47,40	47,52
2 S	32	11,07	
10 O	80	27,70	
$C^6H^4Ba^2O^4,2SO^3$	289	100,00	

* Bipropionschwefelsäure (V, 113).



$$C^{12}H^{10}S^2O^{14} = 2C^6H^5O^4,2SO^3.$$

Wird durch Oxydation von Monosulfobimilchsäure mit verdünnter Salpetersäure erhalten. — Bildet ein amorphes Barytsalz. Schacht (*Ann. Pharm.* 133, 5).

		Barytsalz bei 100°.		Schacht.
12	C	72	19,95	19,87
8	H	8	2,22	2,44
2	Ba	137	37,94	37,69
2	S	32	8,86	8,80
14	O	112	31,03	31,20
$C^{12}H^8Ba^2O^8,S^2O^6$		361	100,00	100,00

* Iodisopropylafer (V, 113).



$$C^6H^7J = C^6H^6,HJ.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 399; *Lieb. Kopp* 1855, 611.

Erlenmeyer. *Krit. Zeitschr.* 4, 673; 5, 43; 6, 388; 7, 642; *Ann. Pharm.* 126, 305 und 139, 211.

Linnemann. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 257. — *Ann. Pharm.* 136, 41; 139, 17.

Markownikoff. *Krit. Zeitschr.* 8, 107; *Ann. Pharm.* 138, 364.

Isopropyljodür.

Bildung. 1. Aus Isopropylalkohol durch Destilliren mit Hydriodsäure, Linnemann, oder Iodphosphor. Berthelot. — 2. Aus Propylen durch Hydriodsäure. Berthelot. Erlenmeyer. — 3. Aus Propylglycol durch Hydriodsäure, wobei zunächst Isopropylalkohol entsteht. Wurtz. (*Suppl.* 582.) — 4. Aus Iodallylafer durch Hydriod. Simpson. Erlenmeyer. $C^6H^5J + 2HJ = C^6H^7J + 2J$. — 5. Aus Glycerin beim Erhitzen mit viel überschüssigem Hydriod, aus dem zuerst erzeugten Iodallylafer. Erlenmeyer.

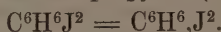
Darstellung. 1. Man destillirt 2 Th. Glycerin mit 25 Th. wässriger Hydriodsäure von 1,66 spec. Gew., so lange noch Oeltropfen übergehen, entfärbt das schwere Destillat mit schwefligsaurem Natron, trocknet, schüttelt mit Quecksilber und rectificirt. Erlenmeyer. — 2. Man trägt in ein Gemenge von 300 Th. Iod, 200 Th. Glycerin von 1,25 spec. Gew. und 200 Th. Wasser anfangs allmählich und, wenn sich alles Iod gelöst hat, rascher 55 Th. Phosphor und erwärmt, wobei ein gefärbtes Gemenge von Iodallylafer und Iodisopropylafer übergeht. Wenn kein Oel mehr übergeht, wird zurückgegossen und wieder destillirt, wo jetzt farbloser Iodpropylafer übergeht, welchen man zur Beseitigung von Iodallylafer mit Hydriod gesättigt eine Nacht stehen lässt, wäscht, trocknet und rectificirt. Markownikoff. Buff destillirt 3 Th. Glycerin mit 1 Th. Phosphor und 4 Th. Iod.

Farblose Flüssigkeit, welche bei 0,735 M. Druck bei 89 bis 90° siedet. Spec. Gew. bei 15° = 1,70. Linnemann. Andere Angaben differiren von 89 bis 94° für den Siedpunkt, von 1,69 bis 1,73 für spec. Gew., H. L. Buff (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 149) fand den Siedpunkt zu 93°, das spec. Gew. zu 1,716 bis 1,718 bei 17°; Ad. Wurtz (*Compt. rend.* 62, 1182; *Ann. Pharm.* 140, 174) den Siedpunkt zu 91°, Dampfdichte bei 115 bis 116° = 5,97 bis 5,88, bei 291° zu 5,91 (Rechnung = 5,88).

				Simpson.	Wurtz.	Linnemann.
6	C	36	21,18	21,29	21,05	20,85
7	H	7	4,11	4,16	3,88	4,04
	J	127	74,71			
C^6H^7J		170	100,00			

Zersetzungen. 1a. Wird durch *2-fach-chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* zu Iod, Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. CHAPMAN u. THORP (*Chem. Soc.* (2) 4, 477). — 1. Wird durch *Brom* heftig angegriffen, wobei unter Entwicklung von Hydrobrom und Ausscheidung von Iod Bromisopropylafer und Zweifach-Brompropylen entstehen. FRIEDEL (*Compt. rend.* 60, 346). LINNEMANN. — 2. Beim Einleiten von *Chlorgas* oder beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird Trichlorhydrin gebildet; ferner entstehen Chlorisopropylafer, Producte, welche unter 150° sieden, andere, welche über 180° unter Ausgabe von Iod übergehen, und solche, welche über 200° verkohlen. LINNEMANN. — 3. Wird durch Erhitzen mit *Quecksilber* und *Salzsäure* nicht verändert. BERTHELOT. Vergl. bei Iodallylafer. BASSELT (*Chem. News* 14, 1; *Krit. Zeitschr.* 9, 446) erhielt beim Erhitzen mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigvinester wenig krystallisirbares quecksilberhaltiges Oel. — 4. Mit Ammoniak? S. bei Iodallylafer. — 5. Feuchtes *Silberoxyd* erzeugt beim Erhitzen *Isopropyläther*, $C^{12}H^{14}O^2 = C^6H^7O,C^6H^7O$ von 60 bis 62° Siedpunkt, auch Propylen und Isopropylalkohol. ERLENMEYER. — 6. *Oxalsaures* und *essigsaures Silberoxyd* erzeugen Isopropylester, doch werden dabei auch Propylen und Essigsäure gebildet. MARKOWNIKOFF. — 7. Weingeistiges *Cyankalium* bildet Iodkalium und Cyanisopropylafer, auch Propylen und Propyläthyläther. MARKOWNIKOFF. Beim Erhitzen mit Cyansilber entwickeln sich Propylen und Blausäure, es wird eine zähe krystallisch erstarrende Flüssigkeit von widrigem Geruch, oder bei Gegenwart von Weingeist ein in strohgelben Blättern anschiessender Körper, wohl eine Verbindung von Cyanisopropylafer mit Iodsilber gebildet. MARKOWNIKOFF.

* Zweifach-Iodpropylen (V, 113).



$$C^6H^6J^2 = C^6H^6,J^2.$$

BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 278.

Bildet sich als schwere Flüssigkeit bei Berührung von Propylen mit Iod in der Wärme oder im Sonnenlichte, und wird durch Schütteln mit Kalilauge gereinigt. — Farbloses Oel von 2,49 spec. Gew. bei 18°5, welches bei — 10° nicht erstarrt, sich an der Luft und am Lichte rasch färbt und dann die Augen heftig reizt. Schmeckt süss und stechend. — Wird durch Erwärmen mit weingeistigem Kali unter Rückbildung von Propylen zerlegt.

			BERTHELOT u. DE LUCA.
6 C	36	12,16	12,4
6 H	6	2,02	1,9
2 J	254	85,82	85,8
$C^6H^6J^2$	296	100,00	100,1

* Bromisopropylafer (V, 113).



$$C^6H^7Br = C^6H^6,HBr.$$

LINNEMANN. *Ann. Pharm.* 136, 41.

Isopropylbromür. Wird durch 6- bis 8-stündiges Erhitzen von

mit Hydrobrom gesättigtem Isopropylalkohol auf 150° erhalten. Findet sich unter den beim Einwirken von Brom auf Isopropylalkohol entstehenden Producten. — Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, dem Bromoform ähnlich riechend. Spec. Gew. 1,32 bei 13°, 1,33 bei 21°. Kocht bei 60 bis 63°, LINNEMANN, FRIEDEL, mit Wasser gemischt bei 54 bis 55°.

			LINNEMANN.
6 C	36	29,27	29,19
7 H	7	5,69	5,79
Br	80	65,04	65,08
C^6H^7Br	123	100,00	100,06

Brom, welches man bei Gegenwart von Wasser zu 2 At. mit Bromisopropylafer auf 145° erhitzt, erzeugt Zweifach-Brompropylen, $C^6H^6Br^2$, neben bromreicheren Producten; mit 4 At. Brom werden in 6 bis 8 Stunden bei 110°, rascher bei 150° die Producte $C^6H^5Br^3$ und $C^6H^4Br^4$ = Zweifach- und Dreifach-gebromter Bromisopropylafer erhalten.

* Zweifach-Brompropylen (V, 113).



$C^6H^6Br^2 = C^6H^6,Br^2$.

REYNOLDS. *N. J. Pharm.* 16, 399; *Ann. Pharm.* 71, 119. — *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 111; *Ann. Pharm.* 77, 114; *Lieb. Kopp* 1850, 494.

A. W. HOFMANN. *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 121; *Ann. Pharm.* 77, 161; *Lieb. Kopp* 1850, 396.

CAHOURS. *Compt. rend.* 31, 291; *Lieb. Kopp* 1850, 496. — *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 240; *Lieb. Kopp* 1850, 401.

WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 84; *Ann. Pharm.* 104, 242; *Lieb. Kopp* 1867, 460.

PFEFFER u. FITTIG. *Ann. Pharm.* 135, 370.

LINNEMANN. *Ann. Pharm.* 136, 51.

Bromwasserstoff-Brompropionyl. Dibromopropylen. Einfach-gebromtes Isopropylbromür.

Bildung. 1. Durch Vereinigung von Propylen mit Brom. REYNOLDS. — 2. Durch Erhitzen von Brompropylafer mit Brom auf 140 bis 150° bei Gegenwart von Wasser. LINNEMANN.

Ist das Propylen durch Zerlegung von Mylalkohol, Baldriansäure oder in ähnlicher Weise erhalten und demnach mit Vinegas und anderen Kohlenwasserstoffen gemischt, so ist das entstandene Gemenge von Bromverbindungen durch gebrochene Destillation zu trennen, was nach WURTZ, nicht nach A. BAUER (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 250) gelingt. — Auch nach LINNEMANN's Weise wird ein Gemenge von Bromverbindungen erhalten, aus dem man durch Abdestilliren des unter 180° Uebergehenden, Schütteln mit Kalilauge und Fractioniren das Zweifach-Brompropylen gewinnt.

Farbloses Oel von schwachem laugenartigen (ätherischen, REYNOLDS) Geruch. LINNEMANN. Dampfdichte = 7,31. REYNOLDS (Rechn. = 7,00).

Dargestellt mit:	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
Bromisopropylafer	140—143°	1,954 bei 15°.	LINNEMANN.
Iodisopropylafer .	130—150°	—	FRIEDEL.
Propylen aus:			
Mylalkohol	143°	1,70 bei 20°.	REYNOLDS.
Mylalkohol	140—144°	—	WURTZ.
Baldriansäure . . .	143—145°	—	HOFMANN.
Pelargonsäure . . .	—	1,974	CAHOURS.
essigsaurem Natron	gegen 140°	—	BERTHELOT.
Iodallylafer	140—142°	1,950 bei 16°.	LINNEMANN.
Tetrachlorglycid .	141—142°	—	PFEFFER u. FITTIG.

			REYNOLDS.	HOFMANN.	WURTZ.	LINNEM.	BERTHEL.	PFEFFER.
6 C	36	17,82	18,00	18,84	18,15	17,51	17,2	17,33
6 H	6	2,97	3,04	3,19	3,04	3,00	2,9	3,11
2 Br	160	79,21	80,29	80,00		79,25	79,4	
$C^6H^6Br^2$	202	100,00	101,33	102,03		99,76	99,5	

Zersetzungen. Beim Erhitzen mit *Wasser* und *Iodkalium* auf 275° entsteht besonders Propylwasserstoff, falls noch Kupfer zugegen besonders Propylen. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 56). — Bildet mit *Bromdampf* Hydrobrom u. Zweifach-Brom-Brompropylen, $C^6H^5Br^3$, WURTZ. — Weingeistiges *Kali* oder Destilliren mit festem Kalihydrat zerlegt in Bromkalium und Monobrompropylen ($C^6H^6Br^2 = C^6H^5Br + HBr$), REYNOLDS, LINNEMANN; leitet man den Dampf des Monobrompropylens weiter durch heisses conc. weingeistiges Kali, so wird Allylen erzeugt. MARKOWNIKOFF (*Par. Soc. Bull.* 1861, 90).

Durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit weingeistigem Kali und mit Brom werden aus Zweifach-Brompropylen die folgenden Verbindungen erhalten.

Nach CAHOURS (*Compt. rend.* 31, 293).

	Spec. Gew.	Siedp.		Spec. Gew.	Siedp.
$C^6H^6Br^2$	1,974	145°	C^6H^5Br	1,472	62°
$C^6H^5Br^3$	2,336	192°	$C^6H^4Br^2$	1,950	120°
$C^6H^4Br^4$	2,469	226°	$C^6H^3Br^3$		
$C^4H^3Br^5$	2,601	255°			

Erzeugt mit weingeistigem *Ammoniak* basische Verbindungen, CLOËZ (*Compt. rend.* 46, 344; *Lieb. Kopp* 1858, 345); mit weingeistigem *Schwefelkohlenstoff - Schwefelnatrium* Schwefelkohlenstoff - Schwefelpropylen, mit *Einfach-Schwefelnatrium* Zweifach-Schwefelpropylen. HUSEMANN (*Ann. Pharm.* 126, 295); mit weingeistigem *Cyankalium* Zweifach-Cyanpropylen. SIMPSON (*Ann. Pharm.* 121, 160). — Wirkt nicht auf frisch gefälltes *Silberoxyd*, leicht auf weingeistigen *Silbersalpeter*, LINNEMANN; auf *essigsaures Silberoxyd* beim Erhitzen unter Bildung von Zweifach-Essigpropylenester. WURTZ.

* Methylbromacetol (V, 113).


$C^6H^6Br^2$.

Linnemann. *Ann. Pharm.* 138, 124.

Bildung. Durch Einwirken von Fünffach-Bromphosphor auf Aceton. — Siedet bei 115 bis 118°. Spec. Gew. = 1,39. Hält 77 Proc. Brom (Rechnung = 79 Proc. Br).

* Chlorisopropylafer (V, 113).


$C^6H^7Cl = C^6H^6,HCl$.

Berthelot. *Chim. organ.* 1, 117; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 404.
Linnemann. *Ann. Pharm.* 136, 41.

Isopropylchlorür. Éther propylchlorhydrique.

Bildung u. Darstellung. 1. Man erhitzt Propylen mit viel überschüssiger rauchender Salzsäure 30 bis 70 Stunden oder bis zur Absorption auf 100°, neutralisirt mit Soda und destillirt. Berthelot. — 2. Man sättigt ein Gemisch von gleichen Maassen Isopropylalkohol und Salzsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf 130°. Linnemann.

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,874 spec. Gew. bei 10°, 36 bis 38° (gegen 40°, Berthelot) Siedpunkt. Linnemann. Neutral.

			Berthelot.	Linnemann.
6 C	36	45,87	45,0	
7 H	7	8,91	9,0	
Cl	35,5	45,22	46,0	45,07
C^6H^7Cl	78,5	100,00	100,0	

* Hydrochlor-Propylenoxyd (V, 113).


$C^6H^7ClO^2 = C^6H^6O^2,HCl$.

Oser. *Par. Soc. Bull.* 1860, 235.

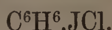
Propylglycolchlorhydrin = C^6H^6,Cl,HO^2.

Man leitet Salzsäuregas in Propylglycol, welches man zuletzt im Wasserbade erwärmt, destillirt bis der Siedpunkt auf 130° gestiegen ist, neutralisirt das Destillat mit kohlensaurem Natron und rectificirt die sich abscheidende obere Schicht.

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, süssem und stechendem Geschmack. Siedpunkt 127°; spec. Gew. 1,1302 bei 0°; Dampfdichte bei 200° = 3,377 (Rechn. = 3,258). — Wird durch kalte Kalilauge oder durch heisses wässriges kohlensaures Natron in Propylenoxyd und Chlorkalium zerlegt. — Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, nicht in wässrigem Kochsalz und Chlorcalcium.

			Oser. Mittel.
6 C	36	38,09	37,87
7 H	7	7,41	7,70
Cl	35,5	37,56	37,60
2 O	16	16,94	16,83
$C^6H^6O^2,HCl$	94,5	100,00	100,00

* Chloriodpropylen (V, 113).



C^6H^6,JCl.

Simpson. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 278; *Ann. Pharm.* 127, 372; *Lieb. Kopp* 1863, 494.

Durch Einleiten von Propylen in wässriges Chloriod zu erhalten. Man reinigt das sich abscheidende Oel durch Destilliren im Vacuum und beseitigt das zu Anfang Uebergehende.

Farbloses Oel von 1,932 spec. Gew. bei 0°, ätherartigem Geruch und süssem Geschmack. Zersetzt sich beim Destilliren unter Luftdruck. — Bildet mit weingeistigem Kali Iodkalium und ein flüchtiges Oel, wohl Monochlorpropylen.

* Zweifach-Chlorpropylen (V, 113).



$C^6H^6Cl^2 = C^6H^6,Cl^2$.

Reynolds. *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 111; *Ann. Pharm.* 77, 114; *Lieb. Kopp* 1850, 494.

Bildung. 1. Durch Vereinigung von Chlor mit Propylen. Reynolds. — 2. Durch Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Propylglycol. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 55, 449).

Man lässt das beim Durchleiten von Mylalkoholdampf durch ein glühendes Rohr auftretende Gemenge von Propylen und Vinegas mit Chlor zusammentreten, trocknet das sich abscheidende Oel über Chlorcalcium, rectificirt über Kalk und reinigt durch gebrochene Destillation.

Farbloses schweres Oel von 1,151 spec. Gew. Cahours. Kocht bei 100 bis 103° Reynolds, 90 bis 100° Wurtz, 93 bis 98° Friedel, 104° Cahours.

			Reynolds.	Wurtz.	Friedel.
6 C	36	31,85		32,11	31,20
6 H	6	5,31		5,75	5,23
2 Cl	71	62,84	62,59		
$C^6H^6Cl^2$	113	100,00			

Bildet beim Kochen mit *weingeistigem Kali* Monochlorpropylen. Cahours. — Durch Einwirken von *Chlor* werden die folgenden Producte erzeugt, deren jedes an weingeistiges Kali ein Atom Salzsäure abgiebt; endlich bildet Chlor den *Chlorkohlenstoff* C^6Cl^8 von 280° Siedpunkt, 1,86 spec. Gew.

Nach Cahours (*Compt. rend.* 31, 292).

$C^6H^5Cl^3$;	Siedpunkt	170°;	Spec. Gew.	1,347
$C^6H^4Cl^4$;	„	195—200°;	„	1,548
$C^4H^3Cl^5$;	„	220—225°;	„	—
$C^6H^2Cl^6$;	„	240—245°;	„	1,626
C^6HCl^7;	„	260°;	„	1,731.

* Methylchloracetol (V, 113).


$C^6H^6Cl^2 = C^6H^6,Cl^2$.

FRIEDEL. *Par. Soc. Bull.* 1859, 26; *Ann. Pharm.* 112, 236; *Lieb. Kopp* 1859, 337. — *Par. Soc. Bull.* (2) 2, 96; *Ann. Pharm.* 134, 262; *Lieb Kopp* 1864, 491.

LINNEMANN. *Ann. Pharm.* 138, 124.

FRIEDEL u. LADENBURG. *Par. Soc. Bull.* (2) 7, 65; *Krit. Zeitschr.* 10, 13.

Wird neben Monochlorpropylen, C^6H^5Cl (*Suppl.* 638), durch Fünffach-Chlorphosphor aus Aceton erzeugt. — Kocht bei 70°, FRIEDEL, 69°, LINNEMANN; spec. Gew. bei 16° = 1,06. LINNEMANN.

Wird durch weingeistiges Kali in Monochlorpropylen, bei mehr Kali in Allylen verwandelt. Auch Natriumalkoholat, essigsaures Silberoxyd oder Ammoniak bewirken Bildung von Monochlorpropylen. FRIEDEL. — Wird leicht durch Chlor angegriffen. LINNEMANN.

Methylchloracetol, welches man in Zinkäthyl tropft, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erwärmen sehr heftig ein und erzeugt viel Gase, unter denen sich Vine und Propylen finden; ausserdem entstehen Monochlorpropylen und ein Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{16}$ von 86 bis 87° Siedpunkt, 3,26 Dampfdichte, 0,7111 spec. Gew. bei 0°, als *Carbobimethylbiäthyl* = $C^2,2C^2H^3,2C^4H^5$, zu bezeichnen. FRIEDEL u. LADENBURG.

* Zweifach-Cyanpropylen (V, 113).


$C^{10}N^2H^6 = C^6H^6,Cy^2$.

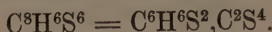
SIMPSON. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 11, 190; *Ann. Pharm.* 121, 160; *N. Ann. Chim. Phys.* 64, 687; *Lieb. Kopp* 1861, 657.

Man erhitzt Zweifach-Brompropylen mit 2 At. Cyankalium und viel Weingeist längere Zeit auf 100°, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, filtrirt den schwarzen flüssigen Rückstand und schüttelt das Filtrat mit Aether. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand lässt zwischen 265 und 290° und besonders zwischen 277 und 290° Cyanpropylen übergehen.

Farblose neutrale Flüssigkeit von scharfem Geschmack, welche beim Destilliren sich etwas unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Wird durch Kalium unter Bildung von Cyankalium zersetzt, durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. Erhitzen mit Kali erzeugt Ammoniak und eine Säure; rauchende Salzsäure bildet bei 100° Brenzweinsäure und Salmiak. — Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether.

			SIMPSON.
10 C	60	63,82	61,95
2 N	28	29,80	29,49
6 H	6	6,38	6,54
$C^6H^6,2Cy$	94	100,00	100,00

* Schwefelkohlenstoff-Schwefelpropylenafer (V, 113).

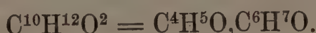


$$C^8H^6S^6 = C^6H^6S^2,C^2S^4.$$

Husemann. *Ann. Pharm.* 126, 295.

Sulfokohlensäure-Propylenäther. — Wird beim Einwirken von weingeistigem Zweifach-Brompropylen auf Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium als braungelbes widrig riechendes dickes Oel erhalten, im Wasserstoffstrome destillirbar und von 1,31 spec. Gew. bei 20°. — Wird durch schwache Salpetersäure verharzt, durch stärkere in Propylenschwefligsäure verwandelt.

* Aethylisopropyläther (V, 113).



$$C^{10}H^{12}O^2 = C^4H^5O,C^6H^7O.$$

Markownikoff. *Ann. Pharm.* 138, 374.

Pseudopropyläthyläther.

Wird als Nebenproduct beim Einwirken von weingeistigem Cyankalium auf Iodisopropylafer neben Cyanisopropylafer erhalten und findet sich in dem bei der gebrochenen Destillation der Producte unter 65° übergehenden Antheile. Man vermischt diesen Theil mit Wasser, erwärmt die aufschwimmende Schicht einige Zeit mit Aetzkali am Rückflusskühler, destillirt, schüttelt das Destillat mit verdünnter Salzsäure, wäscht mit Soda und Wasser, trocknet und rectificirt über Natrium. — Wird auch bei Darstellung von Isopropacetonkohlenvinester (*Suppl.* 601) erhalten.

Farblose Flüssigkeit von 0,7447 spec. Gew. bei 0°, 54 bis 55° Siedpunkt. Riecht wie Vinäther. — Entzündlich und mit leuchtender Flamme brennend. Wird durch starke Salpetersäure heftig angegriffen, durch Brom in eine schwere Flüssigkeit verwandelt.

			Markownikoff.
10 C	60	68,18	67,88
12 H	12	13,64	13,77
2 O	16	18,18	18,35
C^4H^5O,C^6H^7O	88	100,00	100,00

* *Essigisopropylester* (V, 113). — $C^6H^7O,C^4H^3O^3$. Wird durch essigsaures Silberoxyd aus Iodisopropylafer, durch Destilliren von Isopropylalkohol mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure, oder durch Erhitzen von Essigsäure mit Isopropylalkohol auf 140° erhalten. Kocht bei 90 bis 95°. Friedel (*Compt. rend.* 55, 53; *Ann. Pharm.* 124, 327).

* Zweifach-Essigpropylenester (V, 113).



$$C^{14}H^{12}O^8 = C^6H^6O^2,2C^4H^3O^3.$$

Ad. Wurtz. *Compt. rend.* 43, 478; *Ann. Pharm.* 100, 116; *Lieb. Kopp* 1856, 594.

Wird durch Erhitzen von Zweifach-Brompropylen mit essigsaurem Silberoxyd und der zur Bildung eines gleichförmigen Breis nöthigen Menge Eisessigs gebildet. Man erschöpft das Product mit Aether, filtrirt und scheidet durch gebrochene Destillation den bei 180 bis 190° siedenden Antheil.

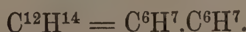
Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch nach Essigsäure, welcher besonders beim Erwärmen hervortritt. Spec. Gew. 1,109 bei 0°; Siedpunkt 186° bei 0,758 Meter Druck. — Wird durch Stücke Kalihydrat in essigsaures Kali und Propylglycol zerlegt. — Löst sich in 10 Th. Wasser, mit Aether und Weingeist mischbar.

			Wurtz.	
14 C	84	52,50	51,79	52,39
12 H	12	7,50	7,58	7,69
8 O	64	40,00	40,63	39,92
$C^6H^6O^2,2C^4H^3O^3$	160	100,00	100,00	100,00

Metacet- oder Propionvinester (V, 113). — Der durch Destilliren von propionsaurem Natron mit Weingeist und Vitriolöl dargestellte Ester riecht deutlich nach Rum und siedet bei 101°. Limpricht u. v. Uslar (*Ann. Pharm.* 94, 322). — Spec. Gew. = 0,8949 bei 26°3, 0,9231 bei 0°; Siedpunkt 95°9 bis 98°. H. Kopp (*Ann. Pharm.* 95, 307).

			Limpricht u. v. Uslar.
10 C	60	58,82	59,20
10 H	10	9,80	10,41
4 O	32	31,38	30,39
$C^4H^5O,C^6H^5O^3$	102	100,00	100,00

* Propyl (V, 114).



$$C^{12}H^{14} = C^6H^7,C^6H^7.$$

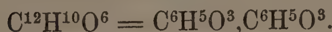
Williams. *Chem. Gaz.* 1857, 19 u. 95; *Ann. Pharm.* 102, 126.

Findet sich im Destillat der Bogheadkohle. Behandelt man das durch trockne Destillation erhaltene Oel mit Salpeterschwefelsäure, wobei sich ein Theil löst, giesst den unverändert gebliebenen Antheil ab, wäscht mit Kalilauge, trocknet über Stücken Kalihydrat und rectificirt über Natrium, so können durch gebrochene Destillation geschieden werden: Propyl, Butyl, Amyl und Caproyl.

Leicht bewegliches Oel von 0,6745 spec. Gew. bei 18°. Siedpunkt = 68°; Dampfdichte = 2,96 (Rechn. = 2,97).

Vielleicht einerlei mit Hexylwasserstoff, $C^{12}H^{14}$? S. bei diesem.

* Propionanhydrid (V, 114).



$$C^{12}H^{10}O^6 = C^6H^5O^3,C^6H^5O^3.$$

Limpricht u. v. Uslar. *Ann. Pharm.* 94, 322.

Wird durch Erhitzen von Chlorphosphorsäure mit 6 At. propionsaurem Natron erhalten.

Farblose Flüssigkeit von 165° Siedpunkt, unangenehmem Baldriangeruch. Nicht mischbar mit Wasser.

			Limpricht u. v. Uslar.
12 C	72	55,38	55,01
10 H	10	7,69	8,00
6 O	48	36,93	36,99
$C^6H^5O^3,C^6H^5O^3$	130	100,00	100,00

Metaceton (V, 114).

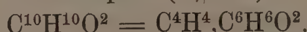


? $C^{10}H^{10}O^2 = C^4H^4,C^6H^6O^2$.

Aus einigen Sorten käuflichen Holzgeists erhielt Cahours (*Compt. rend.* 30, 319; *Lieb. Kopp* 1850, 493) eine bei 58 bis 100° siedende Flüssigkeit, meist Essigformester und Fremy's Metaceton haltend. — Als Lies-Bodart Traubenzucker mit Kalk destillirte, erhielt er bei 86° siedendes Metaceton und später übergehendes Phoron (VI, 694), welches erstere durch einmalige Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure Phoron lieferte. Dieses Metaceton hielt wie das Fremy's (V, 114) 73,26 Proc. C, 10,47 H, 16,27 O, woraus Lies-Bodart die Formel $C^{18}H^{15}O^3$ berechnet. Hierdurch scheint Chancel's Formel für Metaceton, welche Morley bereits bezweifelte, ihre Wahrscheinlichkeit zu verlieren. S. auch Propion.

Metaceton bildet mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak keine dem Carbothiacetonin (*Suppl.* 276) entsprechende Verbindung, auch erzeugt es mit Schwefelkalium oder Schwefelcyankalium keine Schwefel- oder Schwefelcyanverbindung. Hlasiwetz (*J. pr. Chem.* 51, 367).

* Propion (V, 114).



$C^{10}H^{10}O^2 = C^4H^4,C^6H^6O^2$.

Morley. *Chem. Soc. Qu. J.* 4, 1; *Ann. Pharm.* 78, 187; *Lieb. Kopp* 1851, 437.

Limpricht u. v. Uslar. *Ann. Pharm.* 94, 327; *Chem. Gaz.* 1855, 381; *Lieb. Kopp* 1855, 510.

Fittig. *Ann. Pharm.* 110, 19.

Aethylaceton. Fittig. — Es sind bei der Annahme, dass in einem Aceton der Atomcomplex C^2O^2 zwei Alkoholradicale vereinige, 3 Acetone obiger Formel möglich: 1. Biäthylaceton C^4H^5,C^4H^5,C^2O^2; — 2. Methylpropylaceton $C^2H^3,C^2H^2(C^4H^5),C^2O^2$; — 3. Methylisopropylaceton $C^2H^3,C^2H(2C^2H^3),C^2O^2$. Popoff (*Par. Soc. Bull.* (2) 5, 36). Diese sind hier getrennt gehalten, als Propion Producte abgehandelt, deren Einerleiheit unter einander und deren Constitution zweifelhaft ist. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 138, 345) halten Morley's Propion für Biäthylaceton, einerlei mit dem von Freund, Fittig's Aethylaceton für Methylisopropylaceton, einerlei mit ihrem Bimethylaceton, Limpricht u. Uslar's Propion vielleicht für ein Aldehyd.

Bildung. Neben anderen Producten bei der trocknen Destillation von propionsaurem Baryt, Morley, von butteressigsaurem Baryt oder Bleioxyd, Limpricht u. v. Uslar, von essigsauren Salzen, daher im rohen Aceton. Fittig. — Aus Monobromamylen. S. bei diesem.

a. Das bei der trocknen Destillation von propionsaurem Baryt übergehende braune Oel beginnt nach dem Entwässern und Rectificiren bei 80° zu sieden; aus dem zwischen 100 und 105° übergehenden Antheil, welcher das Meiste beträgt, wird durch gebrochene Destillation das bei 100° siedende Propion gesondert. Morley. Die bei der trocknen Destillation von propionsaurem mit ameisensaurem Kalk übergehenden Oele mit 2-fach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, sondern einen nicht damit verbindbaren Antheil aus,

welcher bei 100 bis 101° Propion übergehen lässt. SIERSCH (*Ann. Pharm.* 142, 115). S. auch Propylaldehyd. — *b.* Das durch trockne Destillation von butteressigsaurem Baryt erhaltene Product lässt sich durch gebrochene Destillation in bei etwa 66° siedendes Propylaldehyd und bei 110° siedendes Propion zerlegen, zu dessen leichterer Reindarstellung man den zwischen 95 und 120° übergehenden Antheil durch Schütteln mit conc. wässrigem 2-fach-schwefligsauren Alkali in Krystalle verwandelt und aus diesen durch Destilliren mit wässrigem kohlensauren Kali sondert. LIMPRICHT u. v. USLAR.

c. Ein bei fabrikmässiger Darstellung von Aceton gewonnenes, auf dem rohen Aceton schwimmendes Oel zeigt sich bei oft wiederholter gebrochener Destillation zerlegbar in Aceton, Methylaceton (*Suppl.* 276), Aethylaceton und Dumasin (*Suppl.* 266). FITTIG.

Eigenschaften. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von Acetongeruch. — Spec. Gew. 0,842 bei 19°. FITTIG. Siedpunkt 90 bis 95° FITTIG, 100° MORLEY, 110° LIMPRICHT u. v. USLAR.

			MORLEY.	LIMPRICHT u. v. USLAR.	FITTIG.	SIERSCH.
			Mittel.	Mittel.	Mittel.	Mittel.
10 C	60	69,76	69,34	69,13	69,95	69,10
10 H	10	11,62	11,83	11,69	11,15	11,91
2 O	16	18,62	18,83	19,18	18,90	18,99
$C^{10}H^{10}O^2$	86	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. MORLEY'S Propion verbrennt mit blassblauer Flamme ohne Kohle auszuscheiden. — 2. Rauchende *Salpetersäure* bewirkt in der Kälte heftige Entwicklung von Salpetergas und erzeugt, wie auch gewöhnliche Salpetersäure beim Kochen, Propionsäure. MORLEY. Aehnlich verhält sich Metaceton (V, 114).

Löst sich nicht in *Wasser.* — Das aus butteressigsaurem Baryt und das aus käuflichem Aceton dargestellte Propion vereinigen sich mit *2-fach-schwefligsauren Alkalien* zu Krystallen, LIMPRICHT u. v. USLAR, FITTIG, nicht das durch trockne Destillation von propionsaurem Kalk dargestellte. FREÜND. Die Verbindung mit *2-fach-schwefligsaurem Ammoniak* ist leicht löslich und nicht in Krystallen zu erhalten. LIMPRICHT u. v. USLAR. — Propion löst sich in *Weingeist.*

Propion mit 2-fach-schwefligsaurem Kali. — Durch Schütteln von Propion mit conc. 2-fach-schwefligsauren Kali, Pressen und Trocknen neben Vitriolöl. — Perlglänzende Schuppen.

			LIMPRICHT u. v. USLAR.
10 C	60	27,91	26,37
12 H	12	5,58	5,40
5 O	40	18,60	19,31
K	39	18,14	18,42
S^2O^4	64	29,77	30,50
$C^{10}H^9KO^2,S^2O^4 + 3Aq$	215	100,00	100,00

Propion mit 2-fach-schwefligsaurem Natron. — Farblose perlglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser. FITTIG.

			Limpricht u. v. Uslar.
$C^{10}H^{12}O^5$	112	56,28	
Na	23	11,56	12,01
S^2O^4	64	32,16	32,97
$C^{10}H^9NaO^2,S^2O^4 + 3Aq$	199	100,00	

Dieselbe Zusammensetzung fand Fittig.

* Biäthylaceton (V, 114).



$$C^{10}H^{10}O^2 = C^4H^5,C^4H^5,C^2O^2.$$

Freund. *Ann. Pharm.* 115, 22; 118, 9; *Lieb. Kopp* 1861, 435.
Wanklyn. *Ann. Pharm.* 137, 256; Ausführl.: *Phil. Mag.* (4) 31, 505; *Ann. Pharm.* 140, 211.
Chapman u. Smith. *Chem. Soc.* (2), 5, 173; *Krit. Zeitschr.* 10, 309.

Aethylpropionyl. Freund. *Propion.* Wanklyn. Vielleicht gehört auch Morley's Propion hierher. Frankland u. Duppa (*Ann. Pharm.* 138, 345). Verschieden von Fr. u. D.'s Biäthylaceton (*Suppl.* 526).

Bildung. 1. Aus Natriumäthyl und Kohlenoxyd. $C^2O^2 + 2(C^4H^5Na) = 2Na + C^{10}H^{10}O^2$. Wanklyn. Bringt man mit Natrium und Zinkäthyl beschickte Röhrchen in eine mit Kohlenoxyd gefüllte Flasche, stellt in warmes Wasser und schüttelt wiederholt, so scheidet sich eine schwarze Masse aus, Zink und Natrium haltend. Durch Eingiessen von Quecksilber und Wasser in die Flasche und Schütteln wird eine wässrige Lösung erhalten, welche beim Destilliren das zweite Product als Oel übergehen lässt; es ist durch gebrochene Destillation trennbar in einen gegen 150° siedenden Antheil und in bei 100 bis 110° siedendes Propion, welchem etwas Amylenhydrat (wohl eine isomere Verbindung, Kr.) beigemengt scheint. Letzteres ist durch Einwirkung von Wasserstoff aus Propion, wie Isopropylalkohol aus Aceton entstanden. Wanklyn.

2. Aus Chlorpropionyl und Zinkäthyl. $C^6H^5ClO^2 + C^4H^5Zn = C^{10}H^{10}O^2 + ZnCl$. Freund. Tropft man Chlorpropionyl in ätherisches Zinkäthyl, so findet anfangs keine, beim Erwärmen sehr heftige Einwirkung statt, welche allmählich regelmässig wird, aus dem Product scheidet Wasser Aethylpropionyl, welches man mit Kalilauge schüttelt, entwässert und durch Rectificiren von höher siedenden Producten sondert. Freund.

3. Biäthoxalsäure bildet bei der Oxydation mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zunächst Kohlensäure und Biäthylaceton, weiter gleiche Atome Essigsäure und Propionsäure. Chapman u. Smith.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von Acetongeruch, 101°, Chapman u. Smith, 100 bis 101° Siedpunkt bei 0,737 M. Druck. Freund. Spec. Gew. bei 0° = 0,8145, bei 15° 0,8015. Chapman u. Smith.

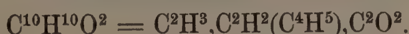
			Freund. Mittel.
10 C	60	69,76	69,61
10 H	10	11,62	11,63
2 O	16	18,62	18,76
$C^{10}H^{10}O^2$	86	100,00	100,00

Verbrennt mit leuchtender Flamme. Freund. — Wird durch mehrtägiges Erhitzen mit *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefel-*

säure auf 100° zu Propionsäure und Essigsäure oxydirt, ohne dass Ameisensäure oder Kohlensäure entstehen. Wanklyn. — Wird durch Destilliren mit *Kalihydrat* nicht angegriffen. Freund.

Löst sich in etwa 24 Th. *Wasser*, weniger in Salzlösungen und nicht in gesättigter Chlorcalciumlösung. Chapman u. Smith. Vereinigt sich nicht mit *2-fach-schwefligsauren Alkalien*. Freund.

* Methylpropylaceton (V, 114).



$$C^{10}H^{10}O^2 = C^2H^3,C^2H^2(C^4H^5),C^2O^2.$$

Butlerow. *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 19.
Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 138, 216.

Aethylaceton von Frankland u. Duppa.

1. Wird durch Vermischen von erkältetem Chlorbutyryl mit Zinkmethyl und sofortigen Zusatz von Wasser als eine dem Methyläthylaceton (*Suppl.* 277 u. 581) gleichende Flüssigkeit von etwa 95° Siedpunkt erhalten, welche sich mit conc. wässrigem zweifach-schwefligsauren Natron zu wenig glänzenden Krystallen vereinigt. Butlerow. — 2. Bildet sich beim Kochen von Aethacetonkohlenvinester (*Suppl.* 525) mit wässrigen Alkalien oder Erdalkalien und wird durch Waschen mit Salz und Wasser, Ueberführen in die Verbindung mit 2-fach-schwefligsaurem Natron, Ausscheiden aus dieser Verbindung und Rectificiren über Aetzkalk gereinigt. Frankland u. Duppa.

Farblose leichtbewegliche Flüssigkeit von starkem angenehmen Geruch. Spec. Gew. = 0,8132 bei 13° und 0,8046 bei 22°, Siedpunkt = 101° bei 0,76 M. Druck, Dampfdichte = 2,951 (Rechn. = 2,971). — Oxydirt sich nicht an der Luft und reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht. — Vereinigt sich mit conc. wässrigem 2-fach-schwefligsauren Natron zu grossen glänzenden luftbeständigen Krystallen. Wird nicht verändert durch Kochen mit weingeistigem Kali.

			Frankland u. Duppa.
10 C	60	69,77	69,86
10 H	10	11,63	11,80
2 O	16	18,60	18,34
$C^{10}H^{10}O^2$	86	100,00	100,00

* Methylisopropylaceton (V, 114).



$$C^{10}H^{10}O^2 = C^2H^3,C^2H(2C^2H^3),C^2O^2.$$

Frankland u. Duppa. *Ann. Pharm.* 138, 332.

Bimethylaceton von Fr. u. D.

Bildet sich bei Zersetzung von Bimethacetonkohlenvinester (*Suppl.* 524) mit kochendem Barytwasser oder mit weingeistigem Kali und wird vom zugleich entstandenen Weingeist durch Waschen mit Kochsalzlösung, Trocknen über Aetzkalk und Rectificiren befreit. —

Ein von Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* (4) 3, 144) aus Amylenhydrat durch Chromsäure erhaltenes Product, unter 100° siedend, mit 2-fach-schwefligsaurem Natron verbindbar, gehört wohl hierher. Kr.

Farblose leichtbewegliche Flüssigkeit von Aceton- und Petersiliengeruch. Spec. Gew. 0,8099 bei 13°; Siedpunkt 93°5; Dampfdichte = 2,92 (Rechn. = 2,97). — Wird schwierig oxydirt und vereinigt sich schwierig mit 2-fach-schwefligsaurem Natron zu Krystallen.

			Frankland u. Duppa.
10 C	60	69,77	69,26
10 H	10	11,63	11,76
2 O	16	18,60	18,98
$C^{10}H^{10}O^2$	86	100,00	100,00

Nach Frankland u. Duppa einerlei mit Fittig's Aethylaceton (S. bei Propion).

* Isopropacetonkohlenvinester (V, 114).



$$C^{18}H^{16}O^6 = C^4H^5O,C^{14}H^{11}O^5.$$

Frankland u. Duppa. *Chem. Soc.* (2) 5, 102.

Bildung. Neben Isopropacetvinester beim Einwirken von Iodisopropylafer auf zuvor mit Natrium behandelten Essigvinester.

Darstellung. Man löst Natrium in der *Suppl.* 525 beschriebenen Weise in Essigvinester, setzt überschüssigen Iodisopropylafer zu, erhitzt 24 Stunden am Rückflusskühler auf 100° und destillirt die unter 100° siedenden Antheile ab, welche Essigvinester, Iodisopropylafer und Aethylisopropyläther halten. Indem man den Rückstand mit Schwefelsäure ansäuert und destillirt, geht mit dem Wasser eine Oelschicht über, welche man trocknet, rectificirt und durch gebrochene Destillation zerlegt, wobei Reste der angewandten Substanzen, gegen 135° siedender Isopropacetvinester und gegen 200° siedender Isoproacetonkohlenvinester erhalten werden.

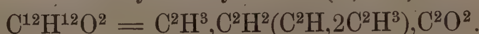
Eigenschaften. Farblose etwas ölige Flüssigkeit von dumpfem Geruch, 0,9805 spec. Gew. bei 0°, 201° Siedpunkt bei 0,758 M. Druck, 5,92 Dampfdichte (Rechn. = 5,94). Optisch inactiv.

			Frankland u. Duppa. Mittel.
18 C	108	62,79	62,68
16 H	16	9,30	9,48
6 O	48	27,91	27,84
$C^4H^5O,C^{14}H^{11}O^5$	172	100,00	100,00

Wird durch Kochen mit *Kalilauge* oder *Barytwasser* in kohlensaures Salz, Weingeist und Methylisobutylaceton zerlegt.

Löst sich nicht in *Wasser*, mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*.

* Methylisobutylaceton (V, 114).



$$C^{12}H^{12}O^2 = C^2H^3,C^2H^2(C^2H,2C^2H^3),C^2O^2.$$

Frankland u. Duppa. *Chem. Soc.* (2) 5, 106.

Isoproaceton von Fr. u. D.

Bildet sich beim Kochen von Isopropacetonkohlenvinester mit Kalilauge oder Barytwasser. Man wäscht mit Salzwasser, trocknet und destillirt.

Leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von starkem Camphergeruch. Spec. Gew. 0,8189 bei 0^0, Siedpunkt = 114^0 bei 0,758 M. Druck, Dampfdichte = 3,48 (Rechn. = 3,455). — Löst sich wenig in Wasser. Erstarrt beim Schütteln mit conc. wässrigem 2-fach-schwefligsauren Natron zur weissen Krystallmasse. — Reducirt kochende Silberlösung nicht. Mischt sich mit Weingeist und Aether.

			Frankland u. Duppa.
			Mittel.
12 C	72	72	71,85
12 H	12	12	12,24
2 O	16	16	15,91
$C^{12}H^{12}O^2$	100	100	100,00

* Aethylpropylaceton (V, 114).



$$C^{12}H^{12}O^2 = C^4H^5,C^6H^7,C^2O^2.$$

Butlerow. *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 19.

Wird durch vorsichtiges Vermischen von Chlorbutyryl mit erkältetem Zinkäthyl und rasches Zufügen von Wasser als eine bei etwa 115^0 siedende Flüssigkeit erhalten, welche nach Aceton und Buttervinester riecht und sich mit 2-fach-schwefligsaurem Natron nicht zu Krystallen vereinigt.

Milchsäure (V, 851).



$$C^6H^6O^6 = C^6H^6,O^6.$$

Strecker. *Ann. Pharm.* 91, 352; *J. pr. Chem.* 64, 321; *Chem. Gaz.* 1855, 32; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 238; *Lieb. Kopp* 1854, 406. — *Ann. Pharm.* 105, 313; *J. pr. Chem.* 74, 126; *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 102; *Lieb. Kopp* 1858, 254.

Brüning. *Ann. Pharm.* 104, 191; *J. pr. Chem.* 73, 151; *Lieb. Kopp* 1857, 309.

Wurtz. *Compt. rend.* 45, 306; *Ann. Pharm.* 105, 202; *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 438; *Lieb. Kopp* 1857, 463. — *Compt. rend.* 46, 1228; *Ann. Pharm.* 107, 193; *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 161; *Lieb. Kopp* 1858, 253; 1859, 294; 1860, 272. — u. Friedel. *Compt. rend.* 52, 1067; *Ann. Pharm.* 119, 373; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 101.

Lautemann. *Ann. Pharm.* 113, 217; *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 202; *Lieb. Kopp* 1860, 274. — *Ann. Pharm.* 113, 242; *Répert. Chim. pure* 2, 180; *Lieb. Kopp* 1860, 270.

Wislicenus. *Ann. Pharm.* 125, 41; *Lieb. Kopp* 1862, 298. — *Ann. Pharm.* 128, 1; *Par. Soc. Bull.* 6, 368; *Lieb. Kopp* 1863, 370. — *Ann. Pharm.* 126, 225; *Par. Soc. Bull.* 5, 472; *Lieb. Kopp* 1863, 373.

Aethylidenmilchsäure = $C^2H^3,C^2H(O^2H),C^2O^2(O^2H)$. *Oxypropionsäure.*

Die im Thierkörper vorkommende Milchsäure ist Fleischmilchsäure, aber die saure erbrochene Magenflüssigkeit einer an Dyspepsie leidenden Frau hielt gewöhnliche Milchsäure. Heintz (*Lieb. Kopp* 1849, 521).

Bildung. 1. Aldehyd, Blausäure und Salzsäure, bei Mittelwärme in Berührung, erzeugen Milchsäure, Ameisensäure und Salmiak. WISLICENUS. — 2. Aus der Verbindung $C^4H^4O^2,C^4H^5Cl$ (*Suppl.* 284), (dem *Aethylidenmonäthyloxydchlorür* von WISLICENUS) wird durch Erhitzen mit Cyankalium und absolutem Weingeist die Cyanverbindung $C^4H^4O^2$, C^4H^5Cy, aber nicht rein, erhalten, welche beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak ausgiebt, Milchsäure und eine 2. Säure, vielleicht Aethylomilchsäure bildend. WISLICENUS.

3. Durch Oxydation von Propylglycol mit Platinschwamm oder Platinschwarz; weiter gehende Oxydation erzeugt auch Glycolsäure und Kohlensäure. WURTZ. Das Zinksalz dieser Säure verlor bei 100° 18,1 Proc. Wasser und löste sich bei 4° in 52 Th. Wasser, wenig in kochendem Weingeist, WURTZ, es wird also gewöhnliche Milchsäure, aber vielleicht daneben oder zuerst Fleischmilchsäure gebildet. — 4. Durch Behandeln von Chlorpropionsäure (aus Milchsäure) mit Basen, ULRICH (*Ann. Pharm.* 109, 268), WURTZ, von Brompropionsäure (aus Propionsäure) mit Wasser und Silberoxyd. FRIEDEL u. MACHUCA (*Compt. rend.* 53, 408; *Ann. Pharm.* 120, 285). H. L. BUFF (*Ann. Pharm.* 140, 156). Das Zinksalz ist das der gewöhnlichen Milchsäure, FRIEDEL u. MACHUCA, KEKULÉ, aber vom Kalk- und vom Kupferoxydsalz geben FR. u. M. einen Wassergehalt an, welcher zum fleischmilchsauren Salze passt; BEILSTEIN (*Krit. Zeitschr.* 9, 449) vermuthet, dass beide Säuren entstehen. BUFF erhielt nur gewöhnliche Milchsäure, deren Kalk- und Zinkoxydsalz Er mit dem der gewöhnlichen Milchsäure völlig übereinstimmend fand.

5. Fleischmilchsäure wird durch Erhitzen in das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure verwandelt. STRECKER. — 6. Brenztraubensäure wird durch Natriumamalgam, WISLICENUS, durch Zink, DEBUS, durch Zweifach-Iodphosphor, welchen man zu 1 At. auf 3 At. Brenztraubensäure wirken lässt, in Milchsäure verwandelt. WISLICENUS (*Ann. Pharm.* 126, 225). — 7. Glycerinsäure erzeugt beim Erhitzen mit conc. Kalilauge Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure. DEBUS (*Ann. Pharm.* 109, 227). — 8. Beim Zusammenbringen von Iodpropionsäure (aus Glycerinsäure), mit Silberoxyd wird zunächst Hydracrylsäure, BEILSTEIN, aber bei überschüssigem Silberoxyd Milchsäure gebildet, auch geht Hydracrylsäure beim Kochen mit Alkalien, kohlensaurem Bleioxyd oder in Berührung mit Natriumamalgam in Milchsäure über. MOLDENHAUER (*Ann. Pharm.* 131, 328). Die Natur dieser Milchsäure ist nicht festgestellt.

Bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk aus Vogelbeeren mit faulem Käs bei 20 bis 25° sah E. J. KOHL (*N. Br. Arch.* 65, 17; *Ann. Pharm.* 78, 252) besonders milchsauren Kalk entstehen. Aehnliches beobachtete BAER (*N. Br. Arch.* 69, 147). S. V, 853,2. Ueber Milchsäuregährung s. VII, 710.

Darstellung. Man verfährt nach BENSCH' Weise (V, 854), aber wendet statt der Kreide käufliches Zinkweiss an; das Zinksalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Hydrothion zerlegt. — Zur Entfernung von Mannit schüttelt man die wässrige Lösung der mannithaltigen Milchsäure mit Aether, wo nur die Säure vom Aether aufgenommen wird. LAUTEMANN (*Ann. Pharm.* 113, 224).

Spec. Gew. = 1,2485 bei 15°, verglichen mit Wasser von 4°. MENDELEJEF (*Lieb. Kopp* 1860, 4).

Isomer mit Fleischmilchsäure und Methyloglycolsäure. S. WISLICENUS (*Ann. Pharm.* 128, 1) FRANKLAND u. DUPPA (*Phil. Trans.* 1866, 309; *Krit. Zeitschr.* 9, 494), welche erörtern, dass nur 3 Säuren dieser Formel möglich, und welche Structur dieselben besitzen.

Zersetzungen. 1. Conc. wässriges milchsaures Kali zerfällt bei der *Electrolyse* in Aldehyd und Kohlensäure. KOLBE (*Ann. Pharm.* 113, 244). Verdünnte Milchsäure entwickelt an der Anode auf 1 Maass Kohlensäure 4 Maass Sauerstoff, an der Kathode 7 Mal so viel Gas; milchsaures Kali bildet bei der Electrolyse Aldehydharz. BRESTER (*Archives Néerland.* 1, 296; *Krit. Zeitschr.* 9, 680). — 2. Bei der *Oxydation* mit 2-fach-chromsaurem Kali werden Essigsäure und Ameisensäure, L. DOSSIUS (*Krit. Zeitschr.* 9, 449), Essigsäure (Aldehyd) und Kohlensäure gebildet, welche Producte bei Anwendung 10-proc. Lösung von chromsaurem Kali in der berechneten Menge auftreten. CHAPMAN u. SMITH (*Chem. Soc.* (2), 5, 173). Mit Salpetersäure erhielt DEBUS (*Ann. Pharm.* 126, 133) Oxalsäure, keine der Glyoxylsäure homologe Säure. — 3. Bei der *trocknen Destillation* von milchsaurem Kalk gehen Wasser und ein braunes Brenzöl über, es entweichen riechende, mit russender Flamme verbrennliche Gase. Das Oel giebt an Wasser Acrylsäure, an Kalilauge Carbolsäure ab, lässt beim Rectificiren braunen Syrup zurück und zeigt von 75 bis über 200° steigenden Siedpunkt, von 72,1 bis 80,07 Proc. steigenden Kohlegehalt, von 9,7 bis 11,3 Proc. steigenden Gehalt an Wasserstoff. Beim Behandeln mit Vitriolöl, welches die sauerstoffreicheren Antheile leichter angreift, wird eine gepaarte Schwefelsäure gebildet; der unangegriffene Antheil siedet bei 150 bis 170°, zeigt 0,875 spec. Gew. und hält 78,4 Proc. C, 10,65 H. Also ist wohl ein Kohlenwasserstoff im Oel enthalten. CLAUS (*Ann. Pharm.* 136, 287). MOLDENHAUER erhielt bei der trocknen Destillation von Milchsäure oder von milchsaurem Bleioxyd keine Acrylsäure.

4. *Rauchende Schwefelsäure* bildet beim Erhitzen mit Milchsäure oder milchsaurem Kalk Methionsäure. STRECKER (*Ann. Pharm.* 118, 290). — 5. *Brom* zerstört die Säure bei 100° unter Freiwerden von Kohlensäure. BEILSTEIN (*Ann. Pharm.* 120, 227). S. auch WICHELHAUS' (*Ann. Pharm.* 143, 10) neueste Angaben. — 6. Wässrige Milchsäure verschluckt *Hydriod* unter Ausscheidung von Iod und wird durch Erhitzen damit auf 140° zu Propionsäure. So wirkt auch *Zweifach-Iodphosphor.* $C^6H^6O^6 + 2HJ = C^6H^6O^4 + 2HO + 2J$. LAUTEMANN (*Ann. Pharm.* 113, 217). Die Ausscheidung von Iod und Bildung von Propionsäure erfolgt bei rauchender Hydriodsäure schon unter 100°. KEKULÉ. Da nun Hydriodsäure (wie viele andere Thatsachen wahrscheinlich machen) in 2 Stadien wirkt, nämlich *a.* nach der Gleichung: $C^6H^6O^6 + HJ = C^6H^5JO^4 + 2HO$, Iodpropionsäure erzeugt, welche dann *b.* durch überschüssiges Hydriod zu Propionsäure reducirt wird ($C^6H^5JO^4 + HJ = C^6H^6O^4 + 2J$); ferner aber die auf andern Wegen erzeugte Iodpropionsäure erst bei 180° durch Hydriod angegriffen wird, so muss, wie KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 131, 235) erörtert, die aus Milchsäure vorübergehend erzeugte Iodpropionsäure verschieden von der auf anderen Wegen erzeugten sein. Vergl. a. a. O.

7. Beim Erhitzen im *Hydrobromgase*, zuletzt auf 180 bis 200° geht etwas Brompropionsäure über, welche reichlicher durch mehrtägiges Erhitzen von Milchsäure mit dem gleichen Maass kaltgesättigter wässriger Hydrobromsäure erhalten wird. Dabei werden zuweilen auch Kohlenoxyd und ein bromhaltiges Oel, vielleicht $C^4H^4Br^2$ gebildet. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 130, 16). — 8. Durch Erhitzen von milchsaurem Kalk mit *Fünffach-Chlorphosphor* wird Chlorlactyl erhalten. WURTZ. $C^6H^6O^6 + 2PCl^5 = C^6H^4O^2Cl^2 + 2HCl + 2PCl^3O^2$. Auf bei 130° getrocknete Milchsäure wirkt 5-fach-Chlorphosphor lebhaft ein, Salzsäure und Chlorformafer entwickelnd, dann schwärzt sich das Gemenge, giebt noch Kohlenoxyd und Salzsäure aus und lässt einen Rückstand, welcher Milchsäureanhydrid hält. BRÜNING.

Milchsäure vereinigt sich mit anderen organischen Verbindungen unter Austritt von Wasser, *entweder* unter Aufhebung ihrer sauren Eigenschaften wie andere einbasische Säuren: hierher gehören Milchvinester, Lactamid, Lactäthylamid. *Oder* es entstehen unter Erhaltung der sauren Eigenschaften Verbindungen, welche theilweis dieselben Atomcomplexe halten und mit den obigen isomer sind: Aethylomilchsäure, Alanin, Acetylomilchsäure, Benzoylomilchsäure und andere. Dieses Verhalten hat zu der den Bildungs- und Zersetzungsweisen zusagenden Annahme geführt, die Milchsäure sei die Verbindung eines Alkoholrestes mit einem Säurereste und enthalte in jedem dieser Reste ein durch Radicale ersetzbares Wasserstoffatom. Dieser Annahme wird durch die Formel HO^2,C^4H^4,C^2O^2,O^2H Ausdruck gegeben. S. über diese Verhältnisse die nachstehenden Abhandlungen: KOLBE (*Ann. Pharm.* 109, 257; 113, 223); WURTZ (*Par. Soc. Bull.* 1859, 25; *Ann. Pharm.* 112, 232); PERKIN (*Chem. News* 3, 81; *Krit. Zeitschr.* 1861, 161). WISLICENUS (*Ann. Pharm.* 125, 41; 128, 1).

Die Verbindungen, in denen der Wasserstoff des Alkoholrestes durch Radicale ersetzt ist, entstehen: *a.* Durch Einwirken von Milchsäure, milchsaurem Salz, Milchvinester auf andere Säuren oder deren Chlorüre (Benzoylomilchsäure, Succinylomilchsäure). — *b.* Aus dem halbmilchsauren Natron oder dem Kalium-Milchvinester durch Iodformafer, Iodvinafer. — *c.* Aus Chlorpropionsäure (oder Chlorpropionestern), welche durch Austausch von Chlor gegen HO^2 Milchsäure liefert, werden durch Natriumalkoholat, buttersaures Kali, milchsaures Kali ... Aethylomilchsäure, Butyromilchsäure, Lactylomilchsäure erhalten.

Die Milchsäure ist *einbasisch;* unter den Verhältnissen, unter welchen zweibasische Säuren halbsaure Salze bilden, werden nur einfach-milchsaure Salze $= C^6H^5MO^6$ erhalten. Aber diese letzteren, besonders das Natronsalz und gleichfalls die Ester der Milchsäure tauschen in Berührung mit Natrium noch ein Atom Wasserstoff gegen Metall aus, dabei Verbindungen erzeugend, welche wie halbsaure Salze, andererseits wie Salze der Aethersäuren zusammengesetzt sind, sich aber von diesen dadurch unterscheiden, dass sie in Berührung mit Wasser wieder einfach-milchsaures Salz und Milchsäureester neben Natronhydrat erzeugen. So bildet halb-milchsaures Natron $= C^6H^4Na^2O^6$ mit Wasser einfach-saures Salz und Natronhydrat, Kalium-Milchvinester $= C^4H^5O,C^6H^4KO^5$ zerfällt in Milchsäurevinester und Kalihydrat. Nur gegen Zinnoxydul (und Wismuthoxyd?) scheint sich Milchsäure

als mehrbasische Säure zu verhalten. — Die einfach-milchsauren Salze vereinigen sich unter einander zu Doppelsalzen.

Milchsaures Natron. — a. *Halb.* $C^6H^4Na^2O^6$. — Getrocknetes einfach-milchsaures Natron löst bei 130° Natrium unter Wasserstoffentwicklung, wobei die Masse zähe wird, so dass es nicht gelingt mehr als $^6/_{10}$ des bereits vorhandenen Natriums einzuführen. Die hellgelbe harte Masse zerlegt sich mit Wasser zu milchsaurem Natron und Natronhydrat, sie löst sich in absolutem Weingeist. WISLICENUS.

b. *Einfach.* — $C^6H^5NaO^6$. Man neutralisirt wässrige Milchsäure mit kohlensaurem Natron, verdunstet zur Trockne, löst in absolutem Weingeist und fällt mit Aether. — Amorphe leicht lösliche und zerfliessliche Masse, welche bei 100 bis 150° halbflüssig ist, ohne sich bei letzterer Temperatur zu zersetzen. Hält bei 140° 20,26 Proc. Natrium (Rechn. = 20,54 Proc. Na). WISLICENUS.

Milchsaurer Kalk (V, 860). — Das bei 100° getrocknete Salz = $C^6H^5CaO^6$ verliert bei 250 bis 276° 8 bis 9.5 Proc. Wasser (1 At. HO = 8,25 Proc.) und wird dabei zur blasigen halbgeschmolzenen Masse, welche in Berührung mit Wasser wieder milchsauren Kalk erzeugt. Sie giebt an absoluten Weingeist unverändert gebliebenes Kalksalz ab, dabei das neu erzeugte wasserärmere Salz als schwerlöslichen Rückstand lassend, welcher hält:

			WURTZ u. FRIEDEL.
12 C	72	36,00	35,54
8 H	8	4,00	3,80
2 Ca	40	20,00	20,13
10 O	80	40,00	40,53
$C^{12}H^8Ca^2O^{10}$	200	100,00	100,00

Das Salz ist eine Bilactylverbindung, entstanden durch Vereinigung zweier Atome des Salzes unter Austritt von 2 At. Wasser. WURTZ u. FRIEDEL.

Glyoxylsaurer mit milchsaurem Kalk. — Krystallisirt aus Lösungen, welche gleiche Atome beider Salze halten, beim Erkalten; und wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf ein Gemisch von Weingeist und Milchsäure (wie zur Darstellung von Glyoxylsäure, *Suppl.* 299) und Umwandlung der entstandenen Säuren in Kalksalze erhalten. — Krystallkrusten, welche in der Wärme Wasser abgeben. Das trockne Doppelsalz löst sich in 185 Th. Wasser von 18°5. DEBUS (*Ann. Pharm.* 126, 133).

Krystalle.			DEBUS.
10 C	60	27,27	27,14
8 H	8	3,63	3,76
2 Ca	40	18,18	18,25
14 O	112	50,92	50,85
$C^4HCaO^6,C^6H^5CaO^6 + 2HO$	220	100,00	100,00

Milchsaures Kali mit milchsaurem Kalk. — Zerlegt man milchsauren Kalk (V, 860) zur Hälfte mit kohlensaurem Kali und verdunstet das Filtrat zum Syrup, so erscheinen beim Stehen durchsichtige Octaëder, welche mit kaltem Wasser gewaschen werden können. Sie verlieren bei 120° nicht an Gewicht und schmelzen bei höherer Temperatur, beim Erkalten zum Glase erstarrend. Aus

der Lösung in warmem Wasser krystallisirt milchsaurer Kalk. STRECKER.

	Krystalle.		STRECKER.
$C^{12}H^{10}O^{10}$	162	68,3	68,30
CaO	28	11,8	11,25
KO	47,1	19,9	20,45
$C^6H^5CaO^6 + C^6H^5KO^6$	237,1	100,0	100,00

Milchsaures Natron mit milchsaurem Kalk. — Farblose durchsichtige harte Körner, welche bei 130° 7,8 Proc. = 2 At. Wasser Rechn. = 7,5 Proc. HO) verlieren und dann schmelzen. STRECKER.

	Getrocknet.		STRECKER.
$C^{12}H^{10}O^{10}$	162	73,3	73,6
CaO	28	12,7	12,6
NaO	31	14,0	13,8
$C^6H^5CaO^6 + C^6H^5NaO^6$	221	100,0	100,0

Milchsaures Zinkoxyd (V, 865). — $C^6H^5ZnO^6 + 3Aq$. Löst sich in 51,76 Th. Wasser von 15°, WISLICENUS, in 52 Th. von 4°. WURTZ. Das trockne Salz löst sich in 53 Th. Wasser, STRECKER, in 58,7 Wasser von 8°, in 6,5 Th. kochendem Wasser. Färbt oder zersetzt sich nicht bei 150°. H. L. BUFF. S. über die Krystallform: SCHABUS (*Bestimmungen*, 51; *Lieb. Kopp* 1854, 405); KEFERSTEIN (*Pogg.* 99, 275; *Lieb. Kopp* 1856, 457).

Milchsaures Kali vereinigt sich mit milchsaurem Zinkoxyd zum wasserfreien Salz. STRECKER.

Milchsaures Natron mit milchsaurem Zinkoxyd. — Man zerlegt das wässrige Zinksalz (V, 865) zur Hälfte mit kohlensaurem Natron und engt zum Syrup ein, welcher zur weichen Krystallmasse gesteht. Diese verliert bei 120° 9,0 Proc. Wasser, ihre wässrige Lösung lässt milchsaures Zinkoxyd auskrystallisiren. STRECKER.

	Bei 120°.		STRECKER.
$C^{12}H^{10}O^{10}$	162	69,4	
ZnO	40,5	17,3	17,2
NaO	31	13,3	
$C^6H^5NaO^6 + C^6H^5ZnO^6$	233,5	100,0	

Milchsaures Wismuthoxyd (V, 864). — Sättigt man wässrige Milchsäure mit Wismuthoxyd, so werden ein basisches Salz und beim Abdampfen körnige Krystalle erhalten, welche bei 100° kein Wasser verlieren. BRÜNING.

			ENGELHARDT.	BRÜNING.
12 C	72	18,71	19,33	17,76
9 H	9	2,32	2,55	2,21
9 O	72	18,71	18,97	20,71
BiO^3	234	60,26	59,15	59,32
$C^{12}H^9O^9,BiO^3$	387	100,00	100,00	100,00

Diese Formel giebt BRÜNING auch dem von ENGELHARDT (V, 865) untersuchten Salz.

Milchsaures Zinnoxydul (V, 866). — Verliert bei 100° kein Wasser

			Engelhardt u. Maddrell.	Brüning.
6 C	36	17,48	17,06	16,91
4 H	4	1,94	1,96	1,93
4 O	32	15,54	17,64	16,11
2 SnO	134	65,04	63,34	65,05
$C^6H^4Sn^2O^6$	206	100,00	100,00	100,00

Hiernach ist die V, 866 gegebene Formel zu berichtigen.

Milchsaures Bleioxyd (V, 866). *Halb.* — Als wässrige Hydracrylsäure (welche beim Kochen mit überschüssigen Basen in Milchsäure übergeht) mit überschüssigem frisch gefällten kohlensauren Bleioxyd mehrere Stunden gekocht wurde, schied das Filtrat beim Einengen keine Krystalle, aber beim Vermischen mit absolutem Weingeist weisse Flocken aus, welche bald zum weichen Harz wurden und sich ein Mal durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist in Krystallkörner verwandelten. Dieses Salz ist auch mit gewöhnlicher Milchsäure zu erhalten. Moldenhauer (*Ann. Pharm.* 131, 332).

	Bei 90°.		Moldenhauer.
6 C	36	12,20	12,46
4 H	4	1,35	1,56
2 Pb	207	70,18	70,40
6 O	48	16,27	15,58
$C^6H^4Pb^2O^6$	295	100,00	100,00

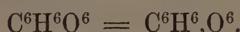
Milchsaures Kupferoxyd. — Das (nach V, 869) *viertelsaure* Salz vermochte Brüning nicht rein zu erhalten, doch vermuthet er in dem von Engelhardt u. Maddrell untersuchten Salz *a* weniger Wasserstoff als 10 At. — Schabus' Messungen der Krystalle des halbsauren Salzes s. Schabus' *Bestimmungen* 51; *Lieb. Kopp* 1854, 405.

Milchsaures Quecksilberoxydul. — Sättigt man nach V, 871 kochende wässrige Milchsäure mit Quecksilberoxyd, so entweichen Gase und Aldehyd, die beim Erkalten anschiessenden weissen Nadeln halten alles Quecksilber als Oxydul, sie verlieren bei 100° kein Wasser und werden durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Also ist Engelhardt u. Maddrell's viertel-milchsaures Quecksilberoxyd ein Oxydulsalz. Brüning.

			Engelhardt u. Maddrell.	Brüning.
6 C	36	12,45	12,41	12,43
5 H	5	1,73		1,71
6 O	48	16,61		
2 Hg	200	69,21	67,61	
$C^6H^5Hg^2O^6$	289	100,00		

Milchsaures Natron fällt aus *Chlorquecksilber* Quecksilberoxyd. Brüning.

(V, 118.) Fleischmilchsäure (früher V, 873).



$$C^6H^6O^6 = C^6H^6,O^6.$$

Para- oder *Aethylenmilchsäure* = $C^2H^2(O^2H),C^2H^2,C^2O^2(O^2H)$.

Vorkommen. In der Schweinsgalle. Strecker (*Ann. Pharm.* 123, 353). — Der Harn von Menschen und Thieren hält bei Phosphorvergiftung viel Fleischmilchsäure. Man verdunstet den Harn zum Syrup, zieht mit Weingeist aus, verdunstet, schüttelt den Rückstand mit Schwefelsäure und Aether, hebt die Aetherschicht ab, destillirt, löst den Rückstand in Wasser, beseitigt durch Eintropfen von Bleiessig fremde Stoffe, entfernt das gelöste Blei und verdunstet. O. Schultzen (*Krit. Zeitschr.* 10, 138). Vergl. auch VIII, 338, 511 u. an anderen Orten.

Bildung. 1. Beim Kochen von Hydrocyan-Aethylenoxyd (= Aethylenmonhydratcyanür) mit Alkalien. $C^4H^4O^2,HCy + 4HO = C^6H^6O^6 + NH^3$. Das durch Erhitzen von Hydrochlor-Aethylenoxyd (*Suppl.* 245) oder von glycolschwefelsaurem Baryt (*Suppl.* 401) mit Cyankalium, aber nach beiden Weisen nicht im reinen Zustande zu erhaltende Hydrocyanäthylenoxyd entwickelt beim Kochen mit allmählich zugesetzter Natronlauge Ammoniak; aus der entstehenden Lösung wird in geeigneter Weise vorzüglich fleischmilchsaures, jedoch neben mehr oder weniger milchsaurem Zinkoxyd erhalten. Wislicenus. — 2. Bei der Oxydation von Propylglycol, beim Behandeln von Bompropionsäure mit Silberoxyd? S. *Suppl.* 604. — 3. Phosgengas verbindet sich im Sonnenlichte und langsamer im zerstreuten Tageslichte mit Vinegas zur farblosen Flüssigkeit, welche sich in Wasser zu Chlorpropionsäure und Salzsäure löst, also wohl Chlorlactyl ist ($C^2O^2Cl^2 + C^4H^4 = C^6H^4Cl^2O^2$), und durch Erhitzen mit Barytwasser, Zerlegen des Barytsalzes mit Chlorzink ein in Wasser lösliches Zinksalz liefert, dessen mikroskopische Krystalle denen des fleischmilchsauren Zinkoxyds gleichen. Lippmann. (*Ann. Pharm.* 129, 85).

Verwandelt sich bei längerem *Erhitzen* auf 140° in amorphes Milchsäureanhydrid, welches durch Kochen mit Wasser und Zinkoxyd das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure liefert. Strecker. (*Ann. Pharm.* 105, 313). — Bildet bei der Oxydation mit *2-fach-chromsaurem Kali* Malonsäure. L. Dossius (*Krit. Zeitsch.* 9, 449).

Das *Zinksalz* der Fleischmilchsäure lässt sich durch Behandeln mit absolutem Weingeist von dem kaum darin löslichen milchsauren Zinkoxyd trennen. Es ist $C^6H^5ZnO^6 + 2HO$.

Gepaarte und von Milchsäure abgeleitete Verbindungen.

Milchsäureanhydrid (V, 875). $C^{12}H^{10}O^{10} = C^6H^5O^5,C^6H^5O^5$. — Das in Aether gelöste wird durch Kaliumamid langsam angegriffen, dabei Ammoniak, milchsaures Kali und vielleicht noch andere Producte erzeugend. Baumert u. Landolt (*Ann. Pharm.* 111, 10).

Lactid (V, 825). $C^6H^4O^4$. — Vereinigt sich nicht mit Iodcyan, Chlorcyan, wasserfreier Blausäure oder in Aether gelöstem Cyan, aber mit Brom. Hübner (*Ann. Pharm.* 131, 72). — Bariumsuperoxyd löst sich rasch beim Vermischen mit Lactid und Wasser und erzeugt eine stark bleichende und oxydirende Flüssigkeit, welche anscheinend das Superoxyd des Milchsäureradicals enthält, aber sich selbst im Eise rasch zersetzt. Brodie (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 218).

* Monosulfomilchsäure (V, 118).



$$C^6H^6O^4S^2 = C^6H^6,S^2O^4.$$

C. Schacht. *Ann. Pharm.* 129, 1; *Par. Soc. Bull.* (2) 1, 371; *Phil. Mag.* (4) 27, 505; *Lieb. Kopp* 1864, 368.

Bildung. Durch Erhitzen von chlorpropionsaurem Kali mit Hydrothion-Schwefelkalium. $C^6H^4ClKO^4 + KS,HS = KCl + C^6H^5KS^2O^4$.

Man neutralisirt das durch Destilliren von milchsaurem Kalk mit Fünffach-Chlorphosphor erhaltene Gemenge von Chlorphosphorsäure und Chlorlactyl mit wässrigem kohlensauren Natron, vermischt mit der aequivalenten Menge Hydrothion-Schwefelkaliums und erhitzt 4 bis 5 Stunden auf 110°. Man verdünnt, neutralisirt mit Salzsäure, verjagt das freiwerdende Hydrothion, versetzt mit wenig überschüssigem Ammoniak und fällt mit Bleizucker. Das mit kaltem Wasser völlig ausgewaschene Bleisalz liefert beim Zerlegen mit Hydrothion die wässrige Säure, welche man durch wiederholtes Eindampfen von Salzsäure befreit. Sie hält noch Phosphorsäure, daher man mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, vom phosphorsauren Baryt abfiltrirt, das Barytsalz mit ammoniakalischem Bleizucker zerlegt und aus dem Bleisalz durch Hydrothion die reinere Säure scheidet.

Breite Nadeln, welche unter 100° schmelzen und beim Erkalten krystallisch erstarren. — Wird durch verdünnte nicht überschüssige Salpetersäure in Propionschwefelsäure verwandelt.

Löst sich in *Wasser.*

Kalisalz. — Hygroskopische breite Blätter, welche aus der syrupdicken Lösung anschiessen.

Barytsalz. — Blumenkohlartige Massen, leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist.

	Bei 100°		Schacht.
6 C	36	20,75	20,42
5 H	5	2,89	2,73
Ba	68,5	39,48	39,58
2 S	32	18,44	18,33
4 O	32	18,44	18,94
$C^6H^5BaS^2O^4$	173,5	100,00	100,00

Das amorphe *Bleisalz* bräunt sich beim Aufbewahren. — Das gleichfalls amorphe *Silbersalz* zersetzt sich unter 100°; es hält 50,70 Proc. Silber = $C^6H^5AgS^2O^4$ (Rechn. = 50,38 Proc. Ag).

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether.*

* Methylomilchsäure (V, 118).



$$C^8H^8O^6 = C^6H^5(C^2H^3),O^6.$$

WISLICENUS. *Ann. Pharm.* 125, 53; *Lieb. Kopp* 1862, 298.

Man erhitzt halb-milchsaures Natron mit Jodformafer und Weingeist auf 120°, wäscht das Product mit Aether aus und löst den Rückstand, welcher ausser methylomilchsaurem Natron auch milchsaures Natron und Jodnatrium hält, in Wasser. Nachdem das Jod mit schwefelsaurem Silberoxyd, überschüssiges Silber mit Hydrothion entfernt, wird die mit kohlensaurem Natron neutralisirte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit absolutem Weingeist ausgezogen. Durch Verdunsten, Vermischen mit Zinkvitriol, Eindampfen, Auskochen des Rückstandes mit Weingeist wird eine Lösung erhalten, in welcher sich neben milchsaurem das methylomilchsaure Zinkoxyd findet, und welche beim Eeinengen Krystalle von milchsaurem Zink absetzt, dann methylomilchsaures Zinkoxyd als amorphes Gummi lässt. Man zerlegt letzteres Salz mit Hydrothion und reinigt die Säure durch Auflösen in Aether. — Sie wird als fast farbloser sehr saurer Syrup erhalten, mit den Wasserdämpfen und anscheinend auch für sich unverändert flüchtig.

Methylomilchsaures Silberoxyd. — Sprödes Harz, welches sich am Lichte und bei 110° zersetzt. Sehr leicht löslich.

			WISLICENUS. Mittel.
8 C	48	22,75	22,45
7 H	7	3,32	3,28
Ag	108	51,18	51,32
6 O	48	22,75	22,95
$C^6H^4(C^2H^3)AgO^6$	211	100,00	100,00

Milchsäurevinester (V, 872).



$$C^{10}H^{10}O^6 = C^4H^5O,C^6H^5O^5.$$

A. STRECKER. *Ann. Pharm.* 91, 355.
WURTZ u. FRIEDEL. *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 101.

Darstellung. 1. Man erhitzt syrupdicke Milchsäure mit Weingeist auf 170° und unterwirft der gebrochenen Destillation. WURTZ u. FRIEDEL. — 2. Man leitet Weingeistdampf in auf 180° erhitzte Milchsäure und fängt das Uebergehende in einer auf 125° erhitzten Retorte auf, wo sich der Ester verdichtet, verdünnter Weingeist und etwas Milchsäure übergehen. Durch gebrochene Destillation zu reinigen. WISLICENUS (*Ann. Pharm.* 125, 57).

Farblose Flüssigkeit von 1,08 spec. Gew. STRECKER, 1,0542 spec. Gew. bei 0°, 1,042 bei 13°, WURTZ u. FRIEDEL. Siedpunct 156° bei 0,753 M. — Dampfdichte = 4,75 STRECKER, 4,14 WURTZ u. FRIEDEL (Rechn. = 4,09). Neutral.

Mischt sich mit *Wasser* nach jedem Verhältniss und wird sauer, ohne eine Aethermilchsäure zu bilden. STRECKER. — Beim

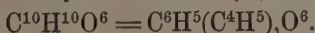
Eintropfen von *Dreifach-Chlorphosphor* in Milchsäurevinester entweicht viel Salzsäuregas, beim Destilliren und Vermischen des Destillats mit Wasser wird Chlorpropionvinester erhalten, doch scheint inzwischen eine Phosphorverbindung zu entstehen. FRANKLAND u. DUPPA (*Ann. Pharm.* 136, 16). — Bildet mit *Ammoniak* Lactamid. Löst *Natrium* unter Wasserstoffentwicklung und bildet eine dem Alkoholnatrium entsprechende Verbindung. PERKIN (*Chem. News.* 1861, 81, *Krit. Zeitschr.* 1861, 161). Die mit *Kalium* erhaltene Verbindung, der *Kaliummilchvinester*, bildet mit Jodvinafer Aethylomilchvinester und Jodkalium, WURTZ u. FRIEDEL; mit Wasser erzeugt der Kaliummilchvinester Kalihydrat und Milchvinester, welche sich dann zu milchsaurem Kali und Weingeist umsetzen. WISLICENUS. — Der Ester entwickelt mit *Chloracetyl* und *Chlorsuccinyl* Salzsäure und bildet Doppelester. PERKIN. WISLICENUS.

Milchsäurevinester mit Chlorcalcium. — Der Ester löst geschmolzenes Chlorcalcium zum Syrup, welcher beim Stehen zum Haufwerk rechtwinklicher Säulen gesteht. — Diese Krystalle lassen beim Erhitzen den Ester entweichen.

			STRECKER.
20 C	120	41,2	40,6
20 H	20	6,9	6,8
12 O	96	32,8	
CaCl	55,5	19,1	19,2
$2(C^4H^5O,C^6H^5O^5)+CaCl$	291,5	100,0	

Der Ester löst sich in *Weingeist* und *Aether*. STRECKER.

* Aethylomilchsäure (V, 118).



$$C^{10}H^{10}O^6 = C^6H^5(C^4H^5),O^6.$$

WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 171.

BUTLEROW. *Ann. Pharm.* 114, 204; *Par. Soc. Bull.* 1860, 142; *Lieb. Kopp* 1860, 389. — *Ann. Pharm.* 118, 325; *Par. Soc. Bull.* 1861, 9; *Lieb. Kopp* 1861, 379.

Wurde früher von BUTLEROW als *Valerolactinsäure* bezeichnet.

Bildung. 1. Beim Behandeln von Chlorpropionvinester mit Natriumalkoholat und Zerlegen des erzeugten Aethylomilchvinesters mit Kalilauge. WURTZ. — 2. Beim Erwärmen von Jodoform mit Alkoholnatrium, wobei ausserdem Zweifach-Jodforme und Acrylsäure auftreten. BUTLEROW.

Darstellung. 1. Man kocht Aethylomilchvinester mit conc. Kalilauge, neutralisirt nach erfolgter Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet und zieht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus, welcher das äthylomilchsaure Kali auflöst. Nachdem aus der Lösung das Kali durch Schwefelsäure gefällt ist, neutralisirt man das Filtrat mit Kalkmilch, filtrirt den schwefelsauren Kalk ab und verdunstet das Filtrat, wo der äthylomilchsaure Kalk krystallisirt. WURTZ. — 2. Das beim Erwärmen von Iodoform mit Alkoholnatrium (nach *Suppl.* 12) erhaltene Product scheidet mit Wasser Zweifach-Iodforme als Oel ab, während im Wasser Iodnatrium, acrylsaures und äthylo-

milchsaures Natron gelöst bleiben. Man destillirt dieses Wasser mit überschüssiger Tartersäure, bindet die übergangenen Säuren an Natron, engt ein, zerlegt durch verdünnte Schwefelsäure und unterwirft die sich abscheidende Oelschicht der gebrochenen Destillation, wobei zwischen 100 und 105° Acrylsäure, bei 195 bis 198° Aethylomilchsäure übergeht. BUTLEROW.

Eigenschaften. Farblose etwas dicke Flüssigkeit, von saurem Geschmack und Geruch. Erstarrt nicht in der Kälte. Bräunt sich beim Destilliren und lässt etwas Kohle. BUTLEROW.

			BUTLEROW.
10 C	60	50,84	50,53
10 H	10	8,47	8,51
6 O	48	40,69	40,96
$C^6H^5(C^4H^5)O^6$	118	100,00	100,00

Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser und *Zweifach-Jodphosphor* oder mit sehr conc. wässrigem *Hydriod* in Jodvinafer und Milchsäure, welche letztere Säure durch überschüssiges Hydriod zu Propionsäure reducirt wird. BUTLEROW. — Beim Destilliren von äthylomilchsaurem Kalk mit 2 At. *Fünffach-Chlorphosphor* wird ein chlorphosphorsäurehaltiges Destillat erhalten, welches, wenn es mit Eis zerlegt wird, eine gegen 155° siedende Chlorverbindung als schweres gelbes Oel abscheidet. BUTLEROW.

Löst sich leicht in *Wasser*, durch Glaubersalz oder Chlorcalcium als Oel fällbar. — Zerlegt die kohlensauren Salze durch Bildung von *äthylomilchsauren Salzen* = $C^{10}H^9MO^6$. Das Natronsalz wird als weiches hygroskopisches Gummi erhalten. Das *Barytsalz* und das gleichfalls leichtlösliche *Bleisalz* sind farblose glasige Massen. BUTLEROW.

Kalksalz. — Krystallisirt aus Wasser in Krusten, WURTZ, in sternförmig vereinigten Säulen, BUTLEROW, aus Weingeist in weissen Warzen und wird aus letzterer Lösung durch Aether gefällt. WURTZ. Schmeckt stechend bitter und salzig. Verliert bei 160 bis 170° Wasser und wird zum spröden Gummi. BUTLEROW.

	Bei 100°.		WURTZ. Mittel.
10 C	60	43,79	43,74
9 H	9	6,56	6,82
Ca	20	14,59	14,40
6 O	48	35,06	35,04
$C^6H^4(C^4H^5)CaO^6$	137	100,00	100,00

Das *Zinksalz* ist ein amorphes Gummi, WURTZ, BUTLEROW; das *Kupferoxydsalz* ist leicht löslich und schwer krystallisirbar. BUTLEROW.

Silbersalz. — Weisser käsiger Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in seidenglänzenden Nadelbüscheln anschiesst. BUTLEROW.

			BUTLEROW. Mittel.
10 C	60	26,66	26,58
9 H	9	4,00	4,06
Ag	108	48,00	48,02
6 O	48	21,34	21,34
$C^6H^4(C^4H^5)AgO^6$	225	100,00	100,00

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Butlerow.

* Aethylomilchvinester (V, 118).



$C^{14}H^{14}O^{6} = C^{4}H^{5}O,C^{6}H^{4}(C^{4}H^{5})O^{5}$.

Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 169; 63, 102.

Milchsäureäther.

Bildung. 1. Durch Einwirkung von Alkoholnatrium auf Chlorpropionvinester. — 2. Durch Behandeln von Milchsäurevinester mit Kalium und Erhitzen der klebrigen, in absolutem Weingeist gelösten Masse mit Jodvinafer. Wurtz. — 3. Beim Einwirken von äthylomilchsaurem Silber auf Jodvinafer. Butlerow. (*Ann. Pharm.* 118, 325).

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 156°5 Siedpunct bei 0,757 M.; 0,9203 spec. Gew. bei 0°. Dampfdichte = 5,052. (Rechn. = 5,054).

			Wurtz. Mittel.	
14 C	84	57,53	57,40	57,13
14 H	14	9,59	9,70	9,66
6 O	48	32,88	32,90	33,21
$2C^{4}H^{5}O,C^{6}H^{4}O^{4}$	146	100,00	100,00	100,00

Löst sich nicht in *Wasser*. Bildet mit weingeistigem *Ammoniak* Aethylolactamid. — Zerfällt beim Kochen mit *Kalilauge* in Weingeist und Aethylomilchsäure. — Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

* Acetylomilchsäure (V, 118).



$C^{10}H^{8}O^{8} = C^{6}H^{5}(C^{4}H^{3}O^{2}),O^{6}$.

Wislicenus. *Ann. Pharm.* 125, 59.

Der durch Einwirkung von Chloracetyl auf Milchsäurevinester entstehende Acetylomilchvinester zerfällt beim Erhitzen mit 2 Maass Wasser auf 150°, bis eine beim Erkalten homogene Flüssigkeit entstanden ist, in Acetylomilchsäure und Weingeist, welchen Producten sich bei längerem Erhitzen auch Essigsäure und Milchsäure beimengen. Zu ersterer Zersetzung sind etwa 2 Stunden nöthig, nach welcher Zeit und dem Erkalten man rasch destillirt, bis die Temperatur des Rückstandes auf 200° gestiegen ist. Es gehen Weingeist und wässrige Acetylomilchsäure über, der Rückstand hält die mit mehr oder weniger Milchsäure verunreinigte Acetylomilchsäure.

Dicker kaum fliessender Syrup von saurem Geschmack, mit den Wasserdämpfen, nicht aber für sich destillirbar.

Die Säure zerlegt sich mit *Wasser* und *Basen* sehr leicht in Essigsäure und Milchsäure. — Sie löst sich leicht in *Wasser*.

Barytsalz. — Die wässrige Säure löst kohlensauren Baryt unter Aufbrausen, in der Wärme durch weitere Zersetzung des acetylomilchsauren Salzes essigsauren und milchsauren Baryt erzeugend; daher man die kalt gesättigte Lösung filtrirt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und im Vacuum austrocknet. — Amorphes Gummi, meist einzelne Nadeln von essigsaurem Baryt haltend. Verliert bei 100° 7,25 = 2 At. Wasser (Rechn. 7,64 Proc. HO), noch ebensoviel bei 140°. — Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, durch Aether fällbar.

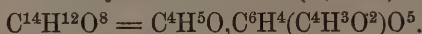
		Bei 140°.		Wislicenus.			Bei 100°.		Wislicenus.
10	C	60	30,07	30,00	10	C	60	27,59	27,60
7	H	7	3,51	3,69	9	H	9	4,14	4,02
	Ba	68,5	34,34	34,34		Ba	68,5	31,49	31,71
8	O	64	32,08	31,97	10	O	80	36,78	36,67
$C^{10}H^7BaO^8$		199,5	100,00	100,00	+ 2Aq		217,5	100,00	100,00

Zinksalz. — Durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in der wässrigen Säure wird ein Gemenge von acetylomilchsaurem, essigsaurem und milchsaurem Salz erhalten. Fällt man das Barytsalz mit Zinkvitriol und verdunstet das Filtrat im Vacuum, so bleibt ein Gummi mit eingemengten Krystallen, aus welchem absoluter Weingeist das acetylomilchsaure Zinkoxyd auszieht. Es bleibt beim Verdunsten im Vacuum als amorphe Masse, welche sich im trocknen Zustande bei 110° nicht, in wässriger Lösung leicht zersetzt.

	Bei 110°.		Wislicenus.
$C^{10}H^7O^8$	131	80,08	
Zn	32,6	19,92	19,63
$C^{10}H^7ZnO^8$	163,6	100,00	

Das *Kupferoxydsalz* ist ein in Wasser und Weingeist mit blaugrüner Farbe lösliches Gummi. — Das *Silberoxydsalz* bildet sehr dünne Nadeln, welche sich beim Erwärmen schwärzen.

* Acetylomilchvinester (V, 118).



$$C^{14}H^{12}O^8 = C^4H^5O,C^6H^4(C^4H^3O^2)O^5.$$

Wislicenus. *Ann. Pharm.* 125, 58.

Milchsäurevinester erwärmt sich beim Vermischen mit Chloracetyl, lässt Salzsäure entweichen und liefert nach einigem Kochen bei gebrochener Destillation die neue Verbindung.

Farblose dünne Flüssigkeit von 177° Siedpunkt bei 0,733 Met. Druck, 1,0458 spec. Gew. bei 17°. Riecht angenehm. Neutral. — Dampfdichte = 5,69 (Rechn. = 5,54).

				Wislicenus. Mittel.
14	C	84	52,50	52,64
12	H	12	7,50	7,52
8	O	64	40,00	39,84
$C^4H^5O,C^{10}H^7O^7$		160	100,00	100,00

Mischt sich nicht mit *Wasser*, aber zerlegt sich in Berührung damit langsam bei Mittelwärme und rascher beim Erhitzen, wobei zunächst Weingeist und Acetylomilchsäure, dann auch Milchsäure und Essigsäure gebildet werden. — Mischt sich mit *Weingeist* und *Aether*.

* Lactylomilchvinester (V, 118).



$$C^{16}H^{14}O^{10} = C^4H^5O,C^6H^4(C^6H^5O^4)O^5.$$

Wurtz u. Friedel. *Compt. rend.* 52, 1067; *Ann. Pharm.* 119, 373; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 112.

Dilactyläther.

Wird durch mehrtägiges Erhitzen auf 100° von Chlorpropionvinester mit weingeistigem milchsauren Kali erhalten, durch Wasser gefällt und durch Rectificiren gereinigt.

Farbloses Oel von 1,134 spec. Gew. bei 0°, 235° Siedpunkt, durch Erhitzen mit Wasser oder durch Kali in Milchsäure und Weingeist zerlegbar.

			Wurtz u. Friedel.	
16 C	96	50,52	49,88	50,47
14 H	14	7,36	7,44	7,63
10 O	80	42,12	42,68	41,90
$C^4H^5O,C^{12}H^9O^9$	190	100,00	100,00	100,00

* Aethylolactylomilchvinester (V, 118).



$$C^{20}H^{18}O^{10} = C^4H^5O,C^6H^4[C^6H^4(C^4H^5)O^4]O^5.$$

Wurtz u. Friedel. *Compt. rend.* 52, 1067; *Ann. Pharm.* 119, 374.

Dilactyläther mit 2 At. Aethyl.

Wird durch Erhitzen von Chlorpropionvinester mit äthylomilchsaurem Kali erhalten. Vergl. *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 114, nach welcher Angabe W. u. Fr. die Existenz dieser Verbindung zu vermuthen scheinen, ohne dass sie dargestellt wurde.

* Trilactylvinester (V, 118).

Wurtz u. Friedel. *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 117.

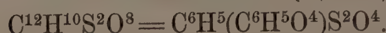
1. *Trilactate monoéthylique.* — $C^{22}H^{18}O^{14}$. Bei der Darstellung von Lactylomilchvinester geht gegen 270° eine farblose dicke Flüssigkeit über, welche dieser Ester zu sein scheint, entstanden nach der Gleichung: $3C^6H^6O^6 + C^4H^6O^2 = C^{22}H^{18}O^{14} + 6HO$.

			Wurtz u. Friedel.
22 C	132	50,38	50,33
18 H	18	6,87	6,98
14 O	112	42,75	42,69
$C^{22}H^{18}O^{14}$	262	100,00	100,00

2. *Éther trilactique.* — $C^{26}H^{22}O^{14}$. Wird durch mehrtägiges Erhitzen von 2 At. Lactid mit 1 At. Aethylomilchvinester auf 140° und gebrochene Destillation des Products erhalten. Sehr dicke farblose Flüssigkeit, welche bei etwa 270° siedet und durch Kalilauge in Weingeist und Milchsäure (und Aethylomilchsäure? Kr.) zerlegt wird.

			Wurtz u.	Friedel.
26 C	156	53,79	53,39	52,97
22 H	22	7,58	7,97	8,06
14 O	112	38,63	38,64	38,97
$C^{26}H^{22}O^{14}$	290	100,00	100,00	100,00

* Monosulfobimilchsäure (V, 118).



$C^{12}H^{10}S^2O^8 = C^6H^5(C^6H^5O^4)S^2O^4$.

C. Schacht. *Ann. Pharm.* 129, 4.

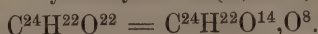
Versetzt man die bei Darstellung von Monosulfomilchsäure (*Suppl.* 611) durch Erhitzen von chlorpropionsaurem Alkali mit Hydrothion-Schwefelkalium erhaltene Lösung, welche monosulfomilchsaures Alkali hält, nachdem sie verdünnt und mit Schwefelsäure neutralisirt worden, weiter mit einer zur Zersetzung des monosulfomilchsauren Salzes ausreichenden Menge Schwefelsäure, so scheidet sich ein Oel ab, durch Ausschütteln mit Aether, Abheben und Verdunsten des Aethers zu gewinnen. Es ist Monosulfobimilchsäure, wohl aus 2 At. Monosulfomilchsäure unter Austritt von 2 At. Hydrothion entstanden.

Die Säure krystallisirt nicht. Sie wird durch Salpetersäure zu Bipropionschwefelsäure oxydirt.

Löst sich nicht in *Wasser.* — Bildet ein schwierig krystallisirendes *Kalisalz*, $C^{12}H^9KS^2O^8$, welches 14,66 Proc. Schwefel hält (Rechn. = 14,80 Proc. S). — Das *Barytsalz* ist amorph, leicht löslich in Wasser und hält 13,04 Proc. Schwefel = $C^{12}H^9BaS^2O^8$ (Rechn. = 13,03 Proc. S).

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether.*

* Hydracrylsäure (V, 118).



$C^{24}H^{22}O^{22} = C^{24}H^{22}O^{14},O^8$.

Beilstein. *Ann. Pharm.* 120, 234; 122, 369.
Moldenhauer. *Ann. Pharm.* 131, 328.

Bildung u. Darstellung. Man digerirt wässrige Iodpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd (ohne zu kochen, wobei weitere Zersetzung der Hydracrylsäure in Milchsäure eintreten würde, Moldenhauer), filtrirt, entfernt das Silber durch Hydrothion und verdunstet das Filtrat im Wasserbade, wobei die Hydracrylsäure als Syrup bleibt, in welchem Nadeln schwimmen. Beilstein.

Die Säure reagirt stark sauer und löst sich sehr leicht in *Wasser.* Sie zersetzt die kohlensauren Salze durch Bildung meist sehr löslicher *hydracrylsaurer Salze* = $C^{24}H^{19}M^3O^{22}$. Diese Salze (wie auch die freie Hydracrylsäure, Moldenhauer) zerlegen sich leicht beim Erhitzen und lassen bei der trocknen Destillation Acrylsäure übergehen. Beilstein.

Die Säure wird durch Natriumamalgam in der Kälte, oder durch Kochen mit überschüssigen Alkalien, Silberoxyd oder kohlensaurem Bleioxyd in Milchsäure verwandelt. Moldenhauer. Hiernach kann Hydracrylsäure als condensirte Milchsäure, durch Vereinigung von 4 At. Milchsäure unter Austritt von 4 At. Wasser entstanden, betrachtet werden, doch ist sie nicht die der Lactylomilchsäure entsprechende Tetralactylsäure, welche nach der Formel $C^{24}H^{18}O^{18} = 4C^6H^6O^6 - 6HO$ zusammengesetzt sein und deren Basicität der der Milchsäure gleich sein würde. Moldenhauer.

Das hydracrylsaure *Ammoniak* verliert beim Verdunsten fast alles Ammoniak. — Das *Kalk-, Baryt-* und *Zinkoxydsalz* sind sehr löslich in Wasser. Die Lösung des Kalksalzes ist nicht fällbar durch Metallsalze, ausser durch *Einfach-Chlorzinn, salpetersaures Quecksilberoxydul* und *Oxyd,* welche Nieder-

schläge sich im überschüssigen Fällungsmittel lösen, und durch *Bleiessig*. Sie färbt *salzsaures Eisenoxyd* blutroth. BEILSTEIN.

Hydracrylsaures Bleioxyd. — Durch Digeriren von wässriger Iodpropionsäure mit kohlensaurem Bleioxyd und Abdampfen als zerfliessliche Krystallmasse oder als Syrup zu erhalten; wird durch Weingeist aus der wässrigen Lösung als weisser Niederschlag oder als Syrup gefällt, im letzteren Falle erscheinen dann grosse deutliche Krystalle. BEILSTEIN.

	Bei 90°.		BEILSTEIN.
24 C	144	22,17	22,65
19 H	19	2,92	3,05
3 Pb	310,5	47,80	48,10
22 O	176	27,11	26,20
$C^{24}H^{19}Pb^{3}O^{22}$	649,5	100,00	100,00

Das *Kupferoxydsalz* ist ein blaugrüner Firniss. — *Silbersalz*. — Weisse Flocken, welche zur dunklen amorphen Masse eintrocknen und sich unter 100° zersetzen. Löst sich sehr leicht in Wasser, etwas in heissem absoluten Weingeist und kaum in Aether, daher durch Aetherweingeist aus der wässrigen Lösung fällbar. BEILSTEIN.

	Im Vacuum.		BEILSTEIN.
24 C	144	21,72	21,75
19 H	19	2,86	2,90
3 Ag	324	48,87	49,10
22 O	176	26,55	26,25
$C^{24}H^{19}Ag^{3}O^{22}$	663	100,00	100,00

Lactaminsäure (V, 850). — LAURENT's lactaminsaures Ammoniak ist ein Gemenge von Lactamid und milchsaurem Ammoniak. Sättigt man in absolutem Weingeist gelöstes Milchsäureanhydrid mit Ammoniakgas, so fällt Aether milchsaures Ammoniak, während das Filtrat beim Verdunsten Lactamid lässt. Aus in Aether gelöstem Milchsäureanhydrid fällt Ammoniak sogleich milchsaures Ammoniak, während Lactamid gelöst bleibt. WISLICENUS (*Ann. Pharm.* 133, 257).

* Lactamid (V, 118).



$$C^6NH^7O^4 = C^6AdH^5,O^4.$$

BRÜNING. *Ann. Pharm.* 104, 197.
WURTZ u. FRIEDEL. *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 108.
WISLICENUS. *Ann. Pharm.* 133, 257.

Bildung. 1. Aus Milchsäurevinester und Ammoniak. BRÜNING. — 2. Neben milchsaurem Ammoniak aus Milchsäureanhydrid und Ammoniak. WISLICENUS. — 3. Aus Lactid erzeugt weingeistiges Ammoniak Lactamid, auch nehmen 100 Th. Lactid beim Ueberleiten von Ammoniak, indem sie zu Lactamid werden, 24,6 Th. Ammoniak auf (Rechn. = 23,5 Th.). WURTZ u. FRIEDEL.

Strahlig krystallische Masse, welche bei 74° schmilzt und sich unzersetzt verflüchtigt. WISLICENUS. — Wird nicht durch feuchte Luft zersetzt. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Diese Lösungen nehmen unlösliche Metalloxyde nicht auf. BRÜNING.

			Brüning.	Wurtz u. Friedel.
6 C	36	40,45	41,52	41,58
N	14	15,73		
7 H	7	7,86	7,94	8,51
4 O	32	35,96		
$C^6NH^7O^4$	89	100,00		

Isomer mit Alanin, zu dem sich Lactamid, wie Glycolamid zu Leimsüss verhält.

* Lactimid (V, 118).


$C^6NH^5O^2$.

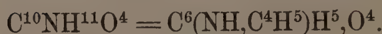
Preu. *Ann. Pharm.* 134, 372; *Lieb. Kopp* 1865, 365.

Bildet sich bei längerem Erhitzen von Alanin im trocknen Salzsäuregase auf 180 bis 200°, so lange noch Wasser entweicht. $C^6NH^7O^4 = C^6NH^5O^2 + 2HO$. Man kocht die braune amorphe Masse mit Bleioxydhydrat, wobei Aethylamin entweicht, befreit das Filtrat durch Hydrothion von Blei, verdunstet und zieht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus, welcher beim Verdunsten Lactimid absetzt.

Farblose durchsichtige Nadeln und Blättchen, welche bei 275° schmelzen, beim Erkalten krystallisch erstarren. Schmeckt bitter. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweis unverändert, der Rest bräunt sich und verkohlt mit Geruch nach Ammoniak und Aldehyd. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. — Verbindet sich nicht mit Säuren und Alkalien, löst Silberoxyd nicht und fällt weder Silbersalpeter noch Chlorzink.

			Preu. Mittel.
6 C	36	50,70	50,25
N	14	19,72	
5 H	5	7,04	7,20
2 O	16	22,54	
$C^6NH^5O^2$	71	100,00	

* Lactäthylamid (V, 118).


$C^{10}NH^{11}O^4 = C^6(NH,C^4H^5)H^5,O^4$.

Wurtz u. Friedel. *Compt. rend.* 52, 1067; *Ann. Pharm.* 119, 372; *N. Ann. Chim. Phys.* 63, 110.

Aethylamin erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Lactid (V, 825) und wird zur krystallischen Masse, welche aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Schmilzt bei 48°, erstarrt bei 40° krystallisch und erwärmt sich dabei auf 46°5. Kocht bei 260° und destillirt unverändert. — Wird durch Alkalien in Milchsäure und Aethylamin zerlegt.

			Wurtz u. Friedel.
10 C	60	51,28	51,91
N	14	11,96	
11 H	11	9,40	9,59
4 O	32	27,36	
$C^6(NH,C^4H^5)H^5O^4$	117	100,00	

Isomer mit Aethylolactamid.

* Aethylolactamid (V, 118).



$C^{10}NH^{11}O^4 = C^6AdH^4(C^4H^5),O^4$.

A. Wurtz. *Compt. rend.* 48, 1092; *Ann. Pharm.* 112, 233; *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 174.

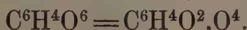
Lactamethan oder *Amid der Aethylomilchsäure.*

Wird bei längerer Berührung von Aethylomilchvinester mit weingeistigem Ammoniak oder beim Erhitzen beider erzeugt, und durch Abdampfen in schönen glänzenden Blättern erhalten. — Schmilzt bei 62 bis 63°, kocht bei 219° und destillirt unverändert. Wird durch Kali in Aethylomilchsäure und Ammoniak zerlegt. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether.

			Wurtz. Mittel.
10 C	60	51,28	51,69
N	14	11,96	11,86
11 H	11	9,40	9,62
4 O	32	27,36	26,83
$C^6NH^6(C^4H^5)O^4$	117	100,00	100,00

Sauerstoffkern $C^6H^4O^2$.

Brenztraubensäure (V, 118).



$C^6H^4O^6 = C^6H^4O^2,O^4$.

Völckel. *Ann. Pharm.* 89, 65; *Lieb. Kopp* 1853, 425.
C. Finck. *Ann. Pharm.* 122, 182; *Répert. Chim. pure* 4, 440; *Lieb. Kopp* 1862, 301.
Wislicenus. *Ann. Pharm.* 126, 225; *Par. Soc. Bull.* 5, 472; *Lieb. Kopp* 1863, 373.
Debus. *Ann. Pharm.* 127, 332; *Chem. Soc. J.* (2) 1, 260; *Par. Soc. Bull.* 6, 40; *Lieb. Kopp* 1863, 375.

Bildet sich bei der trocknen Destillation von Glycerinsäure. Moldenhauer (*Ann. Pharm.* 131, 338).

Bei Darstellung durch trockne Destillation von Tartersäure muss über 220° erhitzt werden, damit die Brenztraubensäure überdestillirt. Wichelhaus. — Die Säure findet sich besonders in dem beim Rectificiren zwischen 130 und 180° übergehenden Theile des Destillats und wird aus diesem durch fractionirte Destillation, Auffangen des bei 165 bis 170° übergehenden Antheils und Hinstellen desselben neben Vitriolöl und Kalistücken im Vacuum, bis ¼ verdunstet, geschieden. Sie ist verschieden von der nicht flüchtigen Brenztraubensäure, welche

BERZELIUS (V, 118) aus den amorphen brenztraubensauren Salzen schied, und welche ein Umwandlungsproduct der flüchtigen Brenztraubensäure ist, VÖLCKEL; nach FINCK vielleicht dadurch entstanden, dass sich 3 At. der flüchtigen Säure zu einem At. der nicht flüchtigen vereinigt haben. Alles Nachstehende bezieht sich auf die flüchtige Säure, falls nicht anderes angegeben.

Eigenschaften. Schwachgelbe Flüssigkeit von 1,288 spec. Gew. bei 18°. Siedet nicht völlig unzersetzt bei 165°, verdampft schon bei Mittelwärme. Riecht schwach nach Essig, schmeckt brennend. VÖLCKEL.

			VÖLCKEL. Mittel.
6 C	36	40,91	40,79
4 H	4	4,55	4,72
6 O	48	54,54	54,49
$C^6H^4O^6$	88	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich beim *Stehen ihrer wässrigen Lösung* theilweis in einen sauren Syrup, welcher beim Verdunsten zurückbleibt und amorphe Salze bildet; so ist auch die aus den Salzen geschiedene und im Vacuum eingeengte Säure verändert, welche nunmehr der Brenztraubensäure von BERZELIUS gleicht. Diese nicht flüchtige Brenztraubensäure entwickelt bei 200° Kohlensäure und lässt Brenzweinsäure übergehen, während ein gefärbter Rückstand bleibt, welcher beim weiteren Erhitzen die Zersetzungsproducte des Zuckers liefert. VÖLCKEL. — Wird durch *Salzsäure* nicht verändert, durch heisse *Salpetersäure* unter heftiger Einwirkung in Oxalsäure verwandelt. — Erwärmt und färbt sich wenig mit *Vitriolöl*, aber verkohlt beim Erhitzen. VÖLCKEL.

Wird durch Behandeln mit *Natriumamalgam* und Wasser zu Milchsäure. WISLICENUS. So wirkt auch Zink auf wässrige (mit Essigsäure vermischte) Brenztraubensäure. DEBUS. — *Hydriod*, welches man in Brenztraubensäure einleitet, wird unter Ausscheidung von Iod absorbirt, erhitzt man noch einige Stunden auf 100°, so ist alle Brenztraubensäure in Propionsäure verwandelt. $C^6H^4O^6 + 4HJ = C^6H^6O^4 + 2HO + 4J$. So wirkt auch *Zweifach-Jodphosphor*, welchen man zu 1 At. mit wässriger Brenztraubensäure erwärmt, wobei zugleich Phosphorsäure erzeugt wird; aber wendet man auf 3 oder doch auf nicht weniger als $2^1/_2$ At. Brenztraubensäure 1 At. Zweifach-Iodphosphor an, so wird auch Milchsäure (aber keine Acrylsäure) gebildet, welche demnach auch durch überschüssiges Hydriod als erstes Product erzeugt wird. $C^6H^4O^6 + 2HJ = C^6H^6O^6 + 2J$. WISLICENUS. — Brenztraubensäure nimmt 2 At. *Brom* auf, damit leicht lösliche saure Krystalle bildend. WISLICENUS. — Sie bildet mit überschüssigem *Fünffachchlorphosphor* Chlorphosphorsäure und eine Chlorverbindung, welche mit Wasser wieder Brenztraubensäure erzeugt. WICHELHAUS (*Ann. Pharm.* 143, 13). — Kochen mit überschüssigem *Barythydrat* erzeugt oxalsaures, uvitinsaures und uvitonsaures Salz. FINCK.

Bildet meist krystallisirbare *Salze*, welche aber beim Kochen

ihrer wässrigen Lösung amorph werden, und dann den aus der nicht flüchtigen Brenztraubensäure erhaltenen gleichen. Völckel.

Brenztraubensaurer Baryt. — b. *Basisch.* — Wird durch Barytwasser aus wässriger Brenztraubensäure als schwachgelber Niederschlag gefällt. Reagirt alkalisch. Löst sich etwas, besonders in warmem Wasser, leicht in wässrigen Säuren, aus der Lösung in Essigsäure scheiden sich Krystalle ab. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Verliert bei 120° 1,67 Proc. = 1 At. Wasser. Finck.

	Bei 120°.		Finck.
18 C	108	19,88	19,37
9 H	9	1,66	1,50
4 Ba	274	50,46	49,55
19 O	152	28,00	29,58
$3(C^6H^3BaO^6) + BaO$	543	100,00	100,00

Brenztraubensaures Bleioxyd. — *Einfach* (V, 122). Wird durch Trocknen bei 100° wasserfrei erhalten. Völckel.

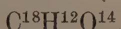
			Völckel. Mittel.	Moldenhauer. Bei 120—125°.
6 C	36	18,89	18,72	18,27
3 H	3	1,57	1,71	1,87
5 O	40	20,99	20,94	22,08
PbO	112	58,55	58,63	57,78
$C^6H^3PbO^6$	191	100,00	100,00	100,00

Bei anhaltendem Trocknen steigt der Gehalt an Bleioxyd bis zu 62,4 Proc. Moldenhauer.

Brenztraubensaure Salze färben *Eisenvitriol* roth. Debus (*Ann. Pharm.* 106, 84).

Anhang zu Brenztraubensäure.

* Uvitonsäure (V, 125).


$C^{18}H^{12}O^{14}$.

Finck. *Ann. Pharm.* 122, 187.

Wird beim Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser neben Oxalsäure und Uvitinsäure (*Suppl.* 624) erhalten. Vergl. *Suppl.* 624.

Stark saurer Syrup. Bildet beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure und Uvitinsäure. Verkohlt beim Erhitzen.

Löst sich nach jedem Verhältniss in Wasser. Bildet amorphe Salze; die Alkalisalze lösen sich in Wasser und Weingeist, die übrigen sind durch Weingeist fällbar.

Barytsalz. — Durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit kohlensaurem Baryt und Fällen mit absolutem Weingeist. — Weisses lockeres Pulver, welches im feuchten Zustande an der Luft zum Gummi zerfliesst. Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 120° 4,42 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 4,25 Proc. HO).

	Getrocknet.		Finck.
36 C	216	26,6	25,9 bis 26,6
20 H	20	2,5	2,6 „ 2,8
5 BaO	382,5	47,2	46,5 „ 47,5
24 O	192	23,7	
$2(C^{18}H^{10}O^{12}),5BaO$	810,5	100,0	

Zinksalz. — Wie das Barytsalz zu erhalten. — Leichtes Pulver, welches bei Auflösen in Wasser etwas Zinkoxydhydrat lässt. — Verliert bei 120° 15,0 Proc. = 12 At. Wasser (Rechn. = 14,6 Proc. HO).

	Getrocknet.		Finck.
36 C	216	34,2	33,46
20 H	20	3,1	3,72
5 ZnO	203	32,3	33,50
24 O	192	30,4	29,32
$2(C^{18}H^{10}O^{12}),5ZnO$	631	100,0	100,00

Bleisalz. — Bleizucker fällt aus wässriger Uvitonsäure gelbweisses Pulver. — Verliert bei 120° 4,9 Proc. = 5 At. Wasser (Rechn. = 4,5 Proc. HO).

	Getrocknet.		Finck.
36 C	216	21,9	22,9
20 H	20	2,0	2,2
5 PbO	558,5	56,6	56,7
24 O	192	19,5	18,2
$2(C^{18}H^{10}O^{12}),5PbO$	986,5	100,0	100,0

Die wässrige Säure fällt *Eisenoxydsalze, Silberoxyd-, Quecksilberoxyd-* und *-Oxydulsalze.*

Kupferoxydsalz. — Man neutralisirt die wässrige Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd und fällt mit absolutem Weingeist. Hellgrünes Pulver, welches beim Lösen in Wasser etwas Kupferoxydhydrat lässt. — Verliert bei 120° 9,5 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 9,7 Proc. HO).

	Getrocknet.		Finck.
18 C	108	32,46	32,5
10 H	10	3,00	3,1
3 CuO	119	35,74	35,5
12 O	96	28,80	28,9
$C^{18}H^{10}O^{12},3CuO$	333	100,00	100,0

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether.*

* Uvitinsäure (V, 125).



$$C^{18}H^8O^8 = C^{18}H^8O^2,O^6.$$

Finck. *Ann. Pharm.* 122, 182.

Bildung. Beim Kochen von Brenztraubensäure mit überschüssigem Baryt, neben Oxalsäure und Uvitonsäure. $11(C^6H^4O^6) + 6HO = 3(C^4H^2O^8) + C^{18}H^8O^8 + 3C^{18}H^{12}O^{14}$ (Uvitonsäure). — Beim Kochen von Uvitonsäure mit Salpetersäure neben Oxalsäure.

Man kocht basisch-brenztraubensauren Baryt 6 bis 10 Stunden mit überschüssigem Barytwasser, wobei das anfangs amorphe Salz sich in krystallisches oxalsaures verwandelt, filtrirt, beseitigt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, den gebundenen durch Schwefelsäure und engt das Filtrat zum Syrup ein. Aus diesem Syrup krystallisirt beim Stehen Uvitinsäure, während Uvitonsäure in der Mutterlauge bleibt. Die Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist, Lösen in Barytwasser und Fällen mit Salzsäure zu reinigen.

Weisse sternförmige Krystalle, welche bei 287° schmelzen und unzersetzt in Blättchen sublimiren. Reagirt sauer.

		Krystalle.		Finck. Mittel.
18	C	108	60,00	59,58
8	H	8	4,44	4,78
8	O	64	35,56	35,64
	$C^{18}H^8O^8$	180	100,00	100,00

Löst sich wenig in heissem *Wasser*, in *Vitriolöl*, durch Wasser unverändert fällbar, in rauchender *Salpetersäure*, daraus beim Erkalten krystallisirend.

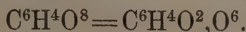
Das *Ammoniaksalz* und das *Kalisalz* bilden lange Nadeln, löslich in Wasser, aus dieser Lösung wird das Kalisalz durch Weingeist geschieden. — Das *Natronsalz* bildet in Wasser leicht lösliche Warzen. Das *Barytsalz* und das *Kalksalz* sind schwierig krystallisirbar. — Das wässrige Ammoniaksalz wird nicht gefällt durch Zink-, Eisenoxydul-, Nickel- und Kobaltsalze, es wird durch salzsaures Eisenoxyd rothgelb, durch Bleizucker weiss, durch Kupfervitriol hellgrün krystallisch gefällt.

Silbersalz. — Krystallischer Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in Nadeln anschiesst.

				Finck.
18	C	108	27,41	27,52
6	H	6	1,52	1,82
2	Ag	216	54,82	54,08
8	O	64	16,25	16,58
	$C^{18}H^6Ag^2O^8$	394	100,00	100,00

Die Säure löst sich reichlich in *Weingeist* und *Aether*.

* Malonsäure (V, 125).



$C^6H^4O^8 = C^6H^4O^2,O^6$.

Dessaignes. *Ann. Pharm.* 107, 251; *Compt. rend.* 47, 76; *Lieb. Kopp* 1858, 249.
Kolbe. *Ann. Pharm.* 131, 348; *Krit. Zeitschr.* 1864, 117; *Chem. Soc. J.* (2) 2, 109; *Lieb. Kopp* 1864, 318.
Hugo Müller. *Ann. Pharm.* 131, 350; *Krit. Zeitschr.* 1864, 146; *Chem. Soc. J.* (2) 2, 109; *Lieb. Kopp* 1864, 318.
Baeyer. *Ann. Pharm.* 130, 143; *Lieb. Kopp* 1864, 634.
Finkelstein. *Ann. Pharm.* 133, 338.
Heintzel. *Ann. Pharm.* 139, 129.

Bildung. 1. Bei der Oxydation von Allylen, reichlicher von Propylen und vielleicht auch von Amylen mit kaltem wässrigen übermangansauren Kali. Berthelot (*Compt. rend.* 64, 36). — 2. Bei der Oxydation von Aepfelsäure, Dessaignes, von Fleischmilchsäure mit 2-fach-chromsaurem Kali. L. Dossius (*Krit. Zeitschr.* 9, 449). — 3. Bei der Zerlegung von Cyanessigsäure mit Alkalien. Kolbe. H. Müller. — 4. Beim Kochen von Barbitursäure mit Kalilauge. $C^8N^2H^4O^6 + 6HO = C^6H^4O^8 + 2CO^2 + 2NH^3$. Baeyer.

Darstellung. 1. Man trägt in kalte wässrige Aepfelsäure allmählich ein der Säure gleiches Gewicht 2-fach-chromsaures Kali, verdünnt nachdem die Flüssigkeit braun geworden, fällt mit überschüssiger Kalkmilch und versetzt das Filtrat mit Bleizucker. Der Niederschlag hält chromsaures und malonsaures Bleioxyd, welches letztere man durch verdünnte Salpetersäure auszieht, durch unvollständiges Neutralisiren mit Ammoniak wieder fällt und unter Wasser mit

Hydrothion zerlegt. Durch Einengen des Filtrats wird die Säure krystallisirt erhalten. DESSAIGNES. — 2. Man bereitet durch anhaltendes Kochen von Monochloressigvinester mit 2 Th. in der vierfachen Wassermenge gelösten Cyankaliums Cyanessigsäure, welche man der Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Aether entzieht, zerlegt die rohe Cyanessigsäure durch Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge, verdünnt, säuert mit Essigsäure an, fällt kochend mit Bleizucker, zerlegt das niedergefallene malonsaure Bleioxyd mit nicht überschüssiger heisser verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, entfernt das noch gelöste Blei mit Hydrothion und engt ein. Der weisse Krystallbrei ist durch Umkrystallisiren aus viel Aether von wenig eines nebenbei entstandenen Syrups zu befreien. FINKELSTEIN.

Eigenschaften. Grosse Tafeln von blättrigem Gefüge, häufiger dachziegelförmig gelagerte Blättchen. Schmilzt bei 140°, DESSAIGNES, 132°. HEINTZEL. Schmeckt stark sauer.

			DESSAIGNES.	FINKELSTEIN.	HEINTZEL.
6 C	36	34,61	34,41	34,53	34,62
4 H	4	3,85	3,91	3,97	4,01
8 O	64	61,54	61,68	61,50	61,37
$C^6H^4O^8$	104	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim Erhitzen über 150° in Essigsäure und Kohlensäure, ein Theil der Malonsäure destillirt unverändert. $C^6H^4O^8 = C^4H^4O^4 + 2CO^2$. DESSAIGNES. Dieselbe Zersetzung vermuthet HEINTZEL bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge. — Färbt und zersetzt sich beim Erhitzen mit *Vitriolöl.* — Reducirt aus *Dreifach-Chlorgold* beim Erhitzen Metall. DESSAIGNES.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser.* — *Zweibasisch,* bildet einfach- und halbsaure, meist in Wasser schwerlösliche Salze, durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit reinen oder kohlensauren Oxyden zu erhalten.

Malonsaures Ammoniak. — *Einfach.* — Mit überschüssigem Ammoniak versetzte wässrige Malonsäure lässt bei freiwilligem Verdunsten einen Syrup, welcher zur zerfliesslichen Masse gesteht. FINKELSTEIN. Bildet bei der trocknen Destillation essigsaures und 2-fach kohlensaures Ammoniak. DESSAIGNES.

Malonsaures Kali. — Conc. wässrige Malonsäure wird durch essigsaures Kali nicht gefällt. DESSAIGNES. Das *halbsaure* Salz ist zerfliesslich; das *einfach-saure* bildet luftbeständige grosse Säulen, welche bei 120° Krystallwasser verlieren. Sauer. FINKELSTEIN.

Neben Vitriolöl.			FINKELSTEIN.
6 C	36	23,84	23,46
4 H	4	2,64	2,04
8 O	64	42,40	42,98
KO	47,1	31,12	31,52
$C^6H^3KO^8 + Aq$	151,1	100,00	100,00

Malonsaures Natron. — *Einfach.* — $C^6H^3NaO^8 + Aq$. Grosse wasserhelle luftbeständige Krystalle, welche bei 100° 6,56 Proc. Wasser = 1 At. (Rechn. = 6,66 Proc. HO) verlieren und dann 24,59 Proc. Natron halten (Rechn. = 24,60 Proc. NaO). FINKELSTEIN.

Malonsaurer Baryt. — Die conc. wässrige Säure fällt aus essigsaurem Baryt in mehr Wasser löslichen Niederschlag, DESSAIGNES; sie fällt aus salzsaurem Baryt erst nach Zusatz von Ammoniak flockiges oder gallertartiges *halbsaures* Salz, welches aus viel heissem Wasser in Nadeln und Warzen anschiesst. Löst sich leicht in Essigsäure. Verliert bei 150° nicht an Gewicht. FINKELSTEIN.

	Bei 100°.		FINKELSTEIN.	HEINTZEL.
$C^6H^4O^8$	104	40,47		
2 BaO	153	59,53	59,29	59,58
$C^6H^2Ba^2O^8 + 2Aq$	257	100,00		

Malonsaurer Kalk. — Die Säure verhält sich gegen essigsauren Kalk und gegen salzsauren Kalk und Ammoniak wie gegen Barytsalze. Gallertartiger Niederschlag, aus dessen Lösung in viel kochendem Wasser Nadelbüschel anschiessen, welche sich kaum in heissem Wasser, aber in freier Essigsäure und Malonsäure lösen. Verliert bei 100° 8,16 Proc. = 1½ At. Wasser (Rechn. = 7,78 Proc. HO) und hält dann 35,12 Proc. Kalk, der Formel $C^8H^2Ca^2O^8 + 2Aq$ entsprechend (Rechn. = 35,0 Proc. CaO). FINKELSTEIN.

Malonsaure Magnesia. — $C^8H^2Mg^2O^8 + xAq$. Aus der Lösung von kohlensaurer Magnesia in heisser wässriger Malonsäure scheidet sich das halbsaure Salz als Krystallpulver, welches je nach Temperatur und Concentration 1, 2 oder 4 At. Wasser hält. FINKELSTEIN.

Malonsaures Manganoxydul. — Blassrothe vierseitige kleine Säulen, welche bei 150° 18,51 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 18,65 Proc. HO) verlieren. Schwerlöslich in Wasser. FINKELSTEIN.

	Krystalle.		FINKELSTEIN.
6 C	36	18,65	18,50
6 H	6	3,11	3,14
10 O	80	41,45	41,80
2 MnO	71	36,79	36,56
$C^6H^2Mn^2O^8 + 4Aq$	193	100,00	100,00

Malonsaures Kobaltoxydul. — In Wasser schwerlösliches braunrothes Krystallpulver, welches bei 150° 18,75 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 18,27 Proc. HO) verliert und violett wird. FINKELSTEIN.

	Neben Vitriolöl.		FINKELSTEIN.
6 C	36	18,27	18,69
6 H	6	3,04	3,18
12 O	96	48,75	48,11
2 Co	59	29,94	30,02
$C^6H^2Co^2O^8 + 4Aq$	197	100,00	100,00

Malonsaures Nickeloxydul. — Blaugrünes sandiges Pulver, aus mikroskopischen Würfeln bestehend. Verliert bei 170° 18,42 Proc. Wasser = 4 At. (Rechn. = 18,27 Proc. HO) und wird grüngelb. FINKELSTEIN.

			Neben Vitriolöl.	Finkelstein.
6	C	36	18,27	18,21
6	H	6	3,04	3,19
10	O	80	40,61	40,98
2	NiO	75	38,08	37,62
$C^6H^2Ni^2O^8 + 4Aq$		197	100,00	100,00

Malonsaures Zinkoxyd. — Kleine farblose Krystalle, welche bei 100⁰ das Wasser verlieren. Finkelstein.

			Neben Vitriolöl.	Finkelstein.
6	C	36	16,98	17,08
7	H	7	3,30	3,32
11	O	88	41,47	
2	ZnO	81,2	38,25	
$C^6H^2Zn^2O^8 + 5Aq$		212,2	100,00	

Malonsaures Kadmiumoxyd. — Die Lösung von Kadmiumoxydhydrat in wässriger Malonsäure liefert beim Einengen ohne Krystalle abzuscheiden eine zähe Masse, welche bei 100⁰ langsam austrocknet und an der Luft zerfliesst. Finkelstein.

			Bei 100⁰.	Finkelstein.
6	C	36	16,86	16,63
2	H	2	0,93	1,36
6	O	48	22,43	
2	CdO	128	59,78	
$C^6H^2Cd^2O^8$		214	100,00	

Malonsaures Ammoniak fällt *salzsaures Eisenoxyd* fast vollständig; auch verhindert die Anwesenheit von Malonsäure die Fällung der Eisenoxydsalze durch Ammoniak nicht. Dessaignes.

Malonsaures Bleioxyd. — *Halb.* — Aus wässriger Malonsäure, Dessaignes, und aus malonsauren Salzen fällen Bleizucker oder Bleiessig weisse Flocken, welche beim Erwärmen rasch dicht und krystallisch werden, sich in Salpetersäure, frisch gefällt auch in Essigsäure lösen und aus letzterer Lösung krystallisiren. Finkelstein. Heintzel.

		Krystalle.	Finkelstein.	Heintzel.
$C^6H^2O^6$	86	27,87		
2PbO	224	72,13	72,05	71,97
$C^6H^2Pb^2O^8$	310	100,00		

Malonsaures Kupferoxyd. — a. *Basisch.* — $C^6H^2Cu^2O^8 + 2CuO$. Blaugrünes Pulver, durch essigsaures Kupferoxyd aus wässrigem malonsauren Ammoniak fällbar. Löst sich leicht in Essigsäure. Hält 64,8 Kupferoxyd (Rechn. = 63,53 Proc. CuO). Finkelstein.

b. *Halb.* — $2(C^6H^2Cu^2O^8) + 15Aq$. Aus der Lösung von Kupferoxydhydrat in heisser wässriger Malonsäure werden blaue glänzende Krystalle erhalten, welche bei 100⁰ 21,36 Proc. = $5\frac{1}{2}$ At. Wasser verlieren (Rechn. = 21,25 Proc. HO) und dann 42,95 Proc. Kupferoxyd halten. (Rechn. für $C^6H^2Cu^2O^8 + 2Aq$ = 43,29 Proc CuO). Finkelstein.

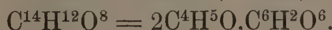
Wässrige Malonsäure fällt *salpetersaures Quecksilberoxydul.* Dessaignes.

Malonsaures Silberoxyd. — Wird aus wässriger Malonsäure durch Silbersalpeter als weisses Krystallpulver gefällt, DESSAIGNES, aus der überstehenden Flüssigkeit fällt Ammoniak noch viel amorphen Niederschlag, welcher sich zuerst in Nadeln, dann wie der zuerst erhaltene in mikroskopische zerfressene Prismen verwandelt. BAEYER. Löst sich nicht in kaltem Wasser; in heissem ohne sich zu schwärzen, DESSAIGNES, aber unter Bildung von essigsaurem Silber. HEINTZEL. — Löst sich in Ammoniak und Salpetersäure. Das trockne Salz bräunt sich bei 100°. FINKELSTEIN.

			BAEYER.	FINKELSTEIN.	DESSAIGNES.
6 C	36	11,33	11,5	11,4	
2 H	2	0,63	0,9	0,6	
2 Ag	216	67,92	67,35	67,4	67,97
8 O	64	20,12	20,25	20,60	
$C^6H^2Ag^2O^8$	318	100,00	100,00	100,0	

Malonsäure löst sich in *Weingeist* und *Aether.*

* Malonvinester (V, 125).


$C^{14}H^{12}O^8 = 2C^4H^5O,C^6H^2O^6$.

FINKELSTEIN. *Ann. Pharm.* 133, 349.

Mit Salzsäuregas gesättigte absolut-weingeistige Malonsäure scheidet beim Vermischen mit Wasser wenig Ester ab, welcher aber nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron durch Vinäther ausgezogen wird.

Farbloses Oel von 195° Siedpunkt, schwachem Gewürzgeruch und bitterem Geschmack. Schwerer als Wasser.

			FINKELSTEIN.
14 C	84	52,50	52,49
12 H	12	7,50	7,70
8 O	64	40,00	39,81
$2C^4H^5O,C^6H^2O^6$	160	100,00	100,00

Mesoxalsäure (V, 126).


$C^6H^2O^{10} = C^6H^2O^4,O^6$.

BAEYER. *Ann. Pharm.* 131, 298; *Lieb. Kopp* 1864, 639.
TH. DEICHSEL. *Berl. Acad. Ber.* 1864, 587; *J. pr. Chem.* 93, 193; *Krit. Zeitschr.* 1864, 715; *Par. Soc. Bull.* (2) 3, 299; *Lieb. Kopp* 1864, 639.

Bildung. Beim Einwirken von Iod auf Amidomalonsäure. $C^6H^3(NH^2)O^8 + 2J + 2HO = C^6H^2O^{10} + NH^4J + HJ$. BAEYER. Man tropft in kalte wässrige, mit etwas Iodkalium versetzte Amidomalonsäure Iod, so lange Entfärbung eintritt, fällt die Lösung mit essigsaurem Baryt und scheidet aus dem bald krystallisch werdenden Niederschlage die Säure durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Eindampfen bei 40 bis 50°.

Aus Alloxansäure. Man trägt 5 Gr. trocknen alloxansauren Baryt in 1 Liter Wasser von 80°, erhitzt die Lösung schnell zum Kochen, unterhält das Sieden 5 bis 10 Minuten und filtrirt, wo beim Erkalten mesoxalsaurer Baryt anschiesst, welchem sich aber bei zu langem Kochen oxalsaurer, bei

nicht genügendem alloxansaurer Baryt beimengt. Aus der schwach mit Essigsäure angesäuerten Mutterlauge fällt Bleizucker mesoxalsaures Bleioxyd, welches man wie auch das Barytsalz nach dem Zerreiben durch Schwefelsäure bei 40 bis 50° zerlegt. Man verdampft die wässrige Säure bei 40 bis 50° bis zur beginnenden Krystallisation, welche dann neben Vitriolöl erfolgt. DEICHSEL. — Das aus Alloxan und kochendem Bleizucker (nach V, 126) erhaltene Bleisalz ist stets, besonders bei grösseren Mengen, stickstoffhaltig und liefert beim Zerlegen mit Hydrothion mit Oxalsäure und Dialursäure verunreinigte Mesoxalsäure. DEICHSEL.

Eigenschaften. Die aus der syrupdicken Lösung anschiessenden Krystalle = $C^6H^4O^{12}$, sind concentrisch vereinigte, zuweilen deutlich ausgebildete Säulen, welche ohne Wasser abzugeben bei 115° schmelzen, bei 55° wieder erstarren, sich wenig über dem Schmelzpunkt bräunen und mit Gasentwicklung zersetzen. Es bleibt daher, und da auch die Zusammensetzung der Salze nicht ganz entscheidend ist, zweifelhaft ob die Krystalle trockne oder 2-fach gewässerte Säure sind. — Schmeckt und reagirt sauer.

	Krystalle.		DEICHSEL. a.	DEICHSEL. b.
6 C	36	26,47	26,16	26,51
4 H	4	2,94	3,06	3,10
12 O	96	70,59	70,78	70,39
$C^6H^4O^{12}$	136	100,00	100,00	100,00

a aus Alloxansäure, b aus Amidomalonsäure.

Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen ihrer *wässrigen* Lösung auf 70 bis 80° unter Gasentwicklung. — Ihre ammoniakalische Lösung bildet beim Kochen mit überschüssigem *Silberoxyd* Kohlensäure und Metall [$C^6Ag^2O^{10} + 2AgO = 6CO^2 + 4Ag$. (Vergl. V, 127)]; wird das Silbersalz mit Wasser allein gekocht, so entstehen Oxalsäure und Kohlensäure. $C^6Ag^2O^{10} + 2HO = C^4H^2O^8 + 2CO^2 + 2Ag$. — *Natriumamalgam* reducirt Mesoxalsäure zu Tartronsäure. DEICHSEL.

Die Säure zerfliesst rasch an der Luft. — Sie ist *zweibasisch,* bildet besonders *halbsaure* Salze, welche sich meist in Wasser lösen, und bis auf das halbsaure Ammoniaksalz nicht sicher wasserfrei (falls die wasserfreien Salze = $C^6M^2O^{10}$) erhalten werden. DEICHSEL.

Mesoxalsaures Ammoniak. — Wird aus der weingeistigen Säure durch Ammoniak in kleinen Körnern gefällt. Löst sich leicht in Wasser, welche Lösung, wie auch die Körner, sich an der Luft röthet. DEICHSEL.

	Im Vacuum.		DEICHSEL.
6 C	36	23,68	23,63
2 N	28	18,42	
8 H	8	5,26	5,58
10 O	80	52,64	
$C^6(2NH^4)O^{10}$	152	100,00	

Das *Kalisalz* wird durch Vermischen der Säure mit essigsaurem Kali und Weingeist als Oel erhalten, welches zu langen Nadeln erstarrt, sehr löslich in Wasser. DEICHSEL.

Mesoxalsaures Natron. — Wie das Kalisalz zu erhalten. Sehr feine sechseckige Blättchen, welche sich leicht in Wasser, nicht in starkem Weingeist lösen. DEICHSEL.

	Bei 120°.		DEICHSEL.
$C^6H^2O^{12}$	134	74,45	
2Na	46	25,55	25,63
$C^6Na^2O^{10} + 2Aq$	180	100,00	

Mesoxalsaurer Baryt. — Aus der wässrigen Säure fällt essigsaurer Baryt amorphe Flocken, welche langsam krystallisch werden, ohne bestimmte Formen zu zeigen. Das bei Darstellung der Säure (*Suppl.* 630) erhaltene Barytsalz bildet mikroskopische sehr feste Säulen. — Löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, beim Eindampfen werden unter theilweiser Zersetzung amorphe blättrige Massen erhalten. — Verliert erst bei 160 bis 180° unter einiger Zersetzung alles Wasser, DEICHSEL, BAEYER; das bei 90° wasserfreie Salz von SVANBERG (V, 126) wird nicht erhalten. DEICHSEL.

Bei 150 bis 160°.			BAEYER.	Krystalle.			BAEYER. Mittel.	DEICHSEL.
6 C	36	14,23	13,9	6 C	36	12,86	12,70	
2 Ba	137	54,15	55,1	3 H	3	1,07	1,32	
10 O	80	31,62	31,0	2 Ba	137	48,92	48,33	48,98
				13 O	104	37,15	37,65	
$C^6Ba^2O^{10}$	253	100,00	100,0	+ 3Aq	280	100,00	100,00	

Das *Kalksalz* bildet Warzen, welche sich leichter als das Barytsalz in Wasser lösen. BAEYER. — Aus der Säure, dem essigsauren Salz und Weingeist wird das *Kadmiumoxydsalz* in schönen mikroskopischen Säulen, das *Kupferoxydsalz* als amorpher blauer Niederschlag erhalten, welcher nach einigen Stunden in Krystalle übergeht. DEICHSEL.

Mesoxalsaures Bleioxyd. — Das lufttrockne Salz mit 74,28 Proc. Blei giebt bei 120° kein Wasser ab, wohl aber bei stärkerem Erhitzen und ist also wohl $C^6Pb^2O^{10}$,2(PbO,HO). Gegen V, 127 (Rechn. 73,72 Proc., LIEBIG u. WÖHLER fanden 74,1 Proc. Blei). — Löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser, in wässriger Mesoxalsäure ohne dass ein einfach-saures Salz erhalten wird. DEICHSEL.

Die wässrige Säure fällt *salpetersaures Quecksilberoxydul*, nicht *Chlorquecksilber.*

Mesoxalsaures Silberoxyd. — Amorpher weisser Niederschlag, welcher sich schnell in gelbliche Nadelbüschel verwandelt. Schwärzt sich rasch am Lichte und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. DEICHSEL. S. oben.

			DEICHSEL. Mittel.
6 C	36	10,28	10,10
2 H	2	0,57	0,72
2 Ag	216	61,71	61,60
12 O	96	27,44	27,58
$C^6Ag^2O^{10} + 2Aq$	350	100,00	100,00

Die Säure löst sich sehr leicht in absolutem *Weingeist.*

* *Mesoxalvinester.* — Erhitzt man mesoxalsaures Silberoxyd mit weingeistigem Iodvinafer, so wird der Ester als gelbes schweres Oel erhalten, nicht ohne Zersetzung flüchtig und sehr löslich in Wasser, welches dann Mesoxalsäure bildet. — Erzeugt mit Ammoniakweingeist Krystalle, welche sich an der Luft röthen, vielleicht Mesoxalamid. Deichsel.

			Deichsel.
14 C	84	43,75	43,34
12 H	12	6,25	6,02
12 O	96	50,00	50,64
$C^6(2C^4H^5)O^{10}+2Aq$	192	100,00	100,00

Iodkern C^6IH^5.

* Iodpropionsäure (V, 127).



$C^6JH^5O^4 = C^6JH^5,O^4$.

Beilstein. *Ann. Pharm.* 120, 226; *N. Ann. Chim. Phys.* 64, 362; *Lieb. Kopp* 1861, 668. — *Ann. Pharm.* 122, 366; *Par. Soc. Bull.* 1862, 44; *Lieb. Kopp* 1862, 244.
Moldenhauer. *Ann. Pharm.* 131, 323; *Par. Soc. Bull.* (2) 3, 201; *Lieb. Kopp* 1864, 370.

Bildung. Durch Einwirkung von Zweifach-Iodphosphor auf Glycerinsäure. Beilstein. Kalt gesättigte wässrige Hydriodsäure, welche man mit conc. wässriger Glycerinsäure einige Stunden auf 100° erhitzt, erzeugt unter Ausscheidung von Iod Iodpropionsäure. Moldenhauer. $C^6H^6O^8 + 3HJ = C^6H^5JO^4 + 4HO + 2J$.

Ueber die Bildung einer anderen Iodpropionsäure s. bei Milchsäure. (*Suppl.* 605).

Darstellung. Man erhitzt wässrige Glycerinsäure von 1,26 spec. Gew. zu 52 Cubicc., trägt 100 Gr. Zweifach-Iodphosphor in kleinen Antheilen ein und mässigt die eintretende heftige Reaction durch Erkälten. Es wird unter Entweichen von Hydriod, bei zu starkem Erhitzen auch von Hydriod-Phosphorwasserstoff eine beim Erkalten erstarrende Masse gebildet, welche man mit kaltem Wasser wäscht und aus kochendem umkrystallisirt. Die in den Mutterlaugen bleibende Säure ist nicht durch Eindampfen, aber durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Aethers zu gewinnen. Beilstein.

Eigenschaften. Blendendweisse perlglänzende Schuppen oder grosse glasglänzende Blätter. Schmilzt bei 82°. Reagirt sauer. Beilstein.

			Beilstein.	
6 C	36	18,00	17,85	17,40
5 H	5	2,50	2,50	2,35
J	127	63,50	63,84	63,80
4 O	32	16,00	15,81	16,45
$C^6H^5JO^4$	200	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Die Säure zersetzt sich beim *Erhitzen* über ihren Schmelzpunkt unter Ausscheidung von Iod; sie färbt sich braun beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in der Wärme und verliert an Gewicht. Beilstein. — 2. Wird von rauchender *Hydriodsäure* selbst bei 150° nicht angegriffen, bei 180° unter Ausscheidung von

Iod in Propionsäure verwandelt. KEKULÉ. (*Ann. Pharm.* 131, 223). — 3. Wird durch *Natriumamalgam* bei Gegenwart von Wasser zu Propionsäure reducirt. MOLDENHAUER. — 4. Beim Frwärmen mit wässrigen *Alkalien*, Kochen mit *kohlensaurem Bleioxyd* oder Digeriren mit *Silberoxyd* wird unter Bildung von Iodmetall Hydracrylsäure (*Suppl.* 618) erzeugt, BEILSTEIN, welche beim Kochen mit überschüssigem Silberoxyd in Milchsäure übergeht. MOLDENHAUER. Bildung der Hydracrylsäure: $4C^6H^5JO^4 + 6HO = C^{24}H^{22}O^{22} + 4HJ$; der Milchsäure: $C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO = 4C^6H^6O^6$. — 5. Beim Einleiten von Salzsäuregas in weingeistige Iodpropionsäure wird ein durch Wasser fällbares Oel gebildet, welches zwischen 180 und 200° übergeht, 32,0 Proc. C, 4,7 H hält, also kein einfacher Vinester der Iodpropionsäure. BEILSTEIN.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heissem *Wasser*. Zersetzt die kohlensauren Salze unter Bildung von iodpropionsauren Salzen, welche leicht zerfallen. Aus Silbersalpeter scheidet Iodpropionsäure sogleich Iodsilber. — Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*. BEILSTEIN.

Bromkern C^6BrH^5.

* Monobrompropylen (V, 127).
C^6BrH^5.

CAHOURS. *Compt. rend.* 31, 293.
REYNOLDS. *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 111, *Ann. Pharm.* 77, 114.
LINNEMANN. *Ann. Pharm.* 136, 54; 138, 122.

Bildung. Aus Zweifach-Brompropylen durch Kalistücke oder weingeistiges Kali. $C^6H^6Br^2 = C^6H^5Br + HBr$. CAHOURS. Man fällt das Monobrompropylen mit Wasser, trocknet und rectificirt über Kalk. REYNOLDS.

Durch Behandeln von Allylalkohol mit Bromphosphor wird der isomere *Bromallylafer* erhalten, CAHOURS u. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 100, 357; *Compt. rend.* 42, 217), dessen Eigenschaften nicht bekannt geworden sind, auf welchen sich aber einzelne der nachstehenden Angaben beziehen könnten, da die Verschiedenheit derartiger isomerer Verbindungen erst später festgestellt wurde.

Eigenschaften. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von Fischgeruch, REYNOLDS, von Laugengeruch. LINNEMANN.

Siedpunct.	Spec. Gewicht.	Beobachter.
62°	1,472	CAHOURS.
45 bis 46°	—	REYNOLDS.
56 „ 58°	1,41 bei 14°	LINNEMANN.
56 „ 59°	1,40 „ 13°	„ „
56,5°	1,408 „ 19°	„ „

			REYNOLDS.	LINNEMANN.
6 C	36	29,75	29,06	29,43
5 H	5	4,13	4,03	4,40
Br	80	66,12		66,16
C^6H^5Br	121	100,00		99,99

Zersetzungen. 1. Vereinigt sich mit 2 At. *Brom* zu Zweifach-Brom-Monobrompropylen. Cahours. Wurtz. Desgleichen mit 2 At. *Chlor* zu Zweifach-Chlor-Monobrompropylen. Linnemann. — 2. Bildet mit *Unterchlorigsäure* und Quecksilberoxyd Monochloraceton und ein bromhaltiges Oel, wohl Zweifach-Bromallylen. Linnemann. — 3. Heisses *weingeistiges Kali* oder *Natriumalkoholat* erzeugen Allylen (*Suppl.* 528). Savitsch. Markownikoff. Nach Berthelot (*Par. Soc. Bull.* 5, 193) liefert aus Iodallylafer erhaltener Bromallylafer mit weingeistigem Kali Allylen und eine Spur Acetylen, nach Demselben (*Par. Soc. Bull.* 5, 401) wird aus Monobrompropylen durch weingeistiges Kali weder Aethylallyläther, noch eine Verbindung erhalten, welche durch Iodphosphor in Iodallylafer übergeführt werden kann. (Bei diesen gelegentlichen Bemerkungen scheinen Verwechselungen vorzukommen. Kr.) — 4. Bei mehrtägigem Erhitzen mit *essigsaurem Quecksilberoxyd* und Eisessig auf 100° wird Aceton gebildet, 7,18 Proc. des Monobrompropylens betragend (*Ann. Pharm.* 143, 347). $C^6H^5Br + C^4H^3HgO^4 + 2HO = HgBr + C^4H^4O^4 + C^6H^6O^2$. Linnemann.

Wird durch *Zinkäthyl* bei 100° nicht angegriffen. Wurtz. (*Ann. Pharm.* 123, 207. — *Compt. rend.* 64, 1088; *Krit. Zeitschr.* 10, 429). — Bildet mit *Iodkalium, Hydriod-Ammoniak* oder *Iodsilber* keinen Iodallylafer, kein Senföl [gegen Dusart (*Ann. Pharm.* 97, 128)] beim Erhitzen mit weingeistigem *Schwefelcyankalium* auf 200°; wird nicht verändert durch Silberoxyd, oxalsaures Silberoxyd oder Schwefelcyansilber bei 100°, nicht durch essigsaures Natron bei 200°, essigsaures Silberoxyd und Eisessig bei 130°. Linnemann.

* Brompropionsäure (V, 127).



$$C^6BrH^5O^4 = C^6BrH^5,O^4.$$

Friedel u. Machuca. *Compt. rend.* 53, 408; *Ann. Pharm.* 120, 285; *Lieb. Kopp* 1861, 379.

Kekulé. *Ann. Pharm.* 130, 16; *Lieb. Kopp* 1864, 367.

Bildung u. Darstellung. 1. Durch mehrstündiges Erhitzen von Propionsäure mit 2 At. Brom auf 120 bis 140° und Aussondern des zwischen 190 und 210° übergehenden Antheils. Friedel u. Machuca. — 2. Man erhitzt Milchsäure mit dem gleichen Maass kalt gesättigter wässriger Hydrobromsäure, schüttelt das Product mit weingeistfreiem Aether, hebt die Aetherschicht ab, destillirt und sondert die Brompropionsäure aus den über 180° siedenden Antheilen durch gebrochene Destillation. Kekulé.

Erstarrt in der Kälte zur strahlig krystallischen Masse. Corrig. Siedpunct 205°5. Kekulé.

			Kekulé.
6 C	36	23,53	23,67
Br	80	52,29	52,07
5 H	5	3,27	3,45
4 O	32	20,91	20,81
$C^6BrH^5O^4$	153	100,00	100,00

Bildet mit *Natriumamalgam* Propionsäure. Kekulé. — Kochen mit *Silberoxyd* und Wasser, Friedel u. Machuca, mit *Zinkoxyd* Kekulé, erzeugt Milchsäure. S. *Suppl.* 604. — Beim Erwärmen mit weingeistigem *Ammouiak* werden Bromammonium und Alanin erhalten. Kekulé.

* Zweifach-Brom-Monobrompropylen (V, 127).



$C^6Br^3H^5 = C^6BrH^5,Br^2$.

Cahours. *Compt. rend.* 31, 293; *Lieb. Kopp* 1850, 497.
Wurtz. *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 90 und 94.
Linnemann. *Ann. Pharm.* 136, 55.

Brompropylenbromid. Einfach-gebromtes Propylenbromid.

Wird entweder durch Addition von Brom zu Monobrompropylen, Cahours, Wurtz, oder durch substituirende Einwirkung von Brom auf Zweifach-Brompropylen erhalten. Wurtz. Diese Producte sind einerlei, auch wenn das Monobrompropylen aus Bromisopropylafer (durch Zweifach-Brompropylen) dargestellt wurde. Linnemann.

Durch Behandeln von propylenhaltigem Leuchtgas aus Holz mit Brom erhielt Reissig (*Anal. Zeitschr.* 3, 9; *Chem. Centr.* 1864, 996) ausser anderen Bromverbindungen weisse, kaum in absolutem Weingeist lösliche Tafeln mit 13,05 Proc. C, 2,10 H, 85,05 Br im Mittel. Diese sind nach Bauer (*Anal. Zeitschr.* 3, 169; *Lieb. Kopp* 1864, 527) Zweifach-Brom-Monobrompropylen (oder doch eine isomere Verbindung). — Bei Einwirkung von Brom auf das durch Zersetzung von Aether- oder Weingeistdampf mittelst electrischer Funken erzeugte Gas erhielt Perrot (*Compt. rend.* 47, 350; *Ann. Pharm.* 108, 115) ein farbloses süsses Oel von Chloroformgeruch, dessen bei 135 bis 140° siedender Antheil von 2,347 spec. Gew. bei 0°, bei — 15° nicht erstarrend, mit 12;73 Proc. C, 2,12 H, 85,21 Br, wie Zweifach-Brom-Monobrompropylen zusammengesetzt ist. S. auch *Suppl.* 157.

Darstellung. 1. Man behandelt Monobrompropylen in der Kältemischung mit Brom, wäscht mit alkalischem, dann mit reinem Wasser, trocknet und destillirt. — 2. Man lässt Bromdampf zu Dampf von Zweifach-Brompropylen treten, erhitzt bis etwa 4 Th. Brom durch 5 Th. Brompropylen aufgenommen sind und rectificirt.

Eigenschaften. Farbloses Oel von Chloroformgeruch, nach 2 von reizendem und lang haftendem Geruch. Gesteht nicht in der Kälte. Wurtz.

Dargestellt aus:	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
Monobrompropylen	192°	2,336	Cahours.
Monobrompropylen	195°	2,392 bei 23°	Wurtz.
Zweifach-Brompropylen	195°	2,392 bei 23°	Wurtz.
Monobrompropylen	194 bis 196° bei 0,745 M.	2,39 bei 10°	Linnemann.

			Wurtz. Nach 1.	Wurtz. Nach 2.
6 C	36	12,81	12,59	12,68
5 H	5	1,78	1,82	1,62
3 Br	240	85,41		
$C^6H^5Br^3$	281	100,00		

Isomer mit Dreifach-Bromallyl (*Suppl.* 547).

Zersetzungen. Bei anhaltendem Erhitzen mit weingeistigem *Ammoniak* werden Krystalle von Hydrobrom-Ammoniak und ein schweres Oel erhalten, welches an Salzsäure keine basische Verbindung abgiebt. Es kocht bei 107 bis 120°, hält 14,04 Proc. C, 1,74 H und 83,94 Brom, also der Formel $C^{12}H^9Br^5$ (Rechn. 14,96 C, 1,87 H, 83,17 Br), das ist einer Verbindung oder einem Gemenge von Zweifach-Bromallylen (*Suppl.* 546) mit Zweifach-Brom-Monobrompropylen nach gleichen Atomen entsprechend. Simpson (*N. Ann. Chim. Phys.* 56, 138).

Bildet mit *Natrium* kein Biallyl, sondern die Verbindung $C^6H^4Br^2$ (also Zweifach-Bromallylen?). Berthelot. — Beim Erhitzen mit *Kupfer*, Iodkalium und Wasser auf 275° werden Propylen und Propylwasserstoff gebildet. Berthelot (*Chim. organ.* 2, 132). — Bei anhaltendem Kochen mit *weingeistigem Kali* wird Propargylaethylaether (*Suppl.* 558) erhalten. Liebermann (*Ann. Pharm.* 135, 248). — Wirkt leicht auf weingeistiges *Silberoxyd;* bei Gegenwart von Eisessig auf *essigsaures Silberoxyd* unter Bildung von Bromsilber und Zweifach-Bromallylen. Linnemann. Aehnliches beobachtete Wurtz beim Erhitzen mit Silbersalzen bei dem nach 1 erhaltenen Product, Berthelot beim Erhitzen mit buttersaurem Silberoxyd; aber die nach 2 erhaltene, leichter durch Silbersalze angreifbare Verbindung erzeugte auch wenig eines über 250° flüchtigen Products, welches wie Triacetin mit kochendem Barytwasser essigsauren Baryt und Glycerin bildet. Wurtz.

* Zweifach-Chlor-Monobrompropylen (V, 127).



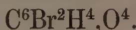
$C^6H^5BrCl^2 = C^6BrH^5,Cl^2$.

Linnemann. *Ann. Pharm.* 138, 122.

Monobrompropylen vereinigt sich mit 2 At. Chlor zur farblosen Flüssigkeit, welche bei 156 bis 160° kocht, 36,0 Proc. Chlor und 43,5 Brom hält (Rechn. = 36,9 Proc. Cl, 41,6 Br).

Bromkern $C^6Br^2H^4$.

Bibrompropionsäure (V, 127).



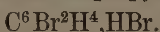
$C^6Br^2H^4,O^4$.

Friedel u. Machuca. *Par. Soc. Bull.* 1861, 116; *Compt. rend.* 54, 220; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 70; *Lieb. Kopp* 1861, 461.

Wird durch Erhitzen von Monobrompropionsäure mit Brom als beim Oeffnen des Rohrs erstarrende weisse Krystallmasse erhalten, welche bei 65° schmilzt und unter schwacher Zersetzung bei 227° siedet. — Bildet mit feuchtem Silberoxyd Bromsilber und eine Säure, wohl Glycerinsäure.

			Friedel u. Machuca.
6 C	36	15,51	15,47
4 H	4	1,72	1,91
2 Br	160	68,96	68,88
4 O	32	13,81	13,74
$C^6Br^2H^4O^4$	232	100,00	100,00

* Hydrobrom-Bibrompropylen (V, 127).



$C^6Br^2H^4,HBr$.

Linnemann. *Ann. Pharm.* 136, 61.

Zweifach-gebromtes Isopropylbromür.

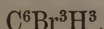
Wird durch 6- bis 8-stündiges Erhitzen von Brompropylafer mit 4 At. Brom und Wasser auf 110° oder durch kürzeres Erhitzen auf 150° neben Hydrobrom-Tribrompropylen gebildet. Man wäscht das Product mit Wasser, destillirt die unter 180° siedenden Producte, nämlich Brompropylafer und Zweifach-Brompropylen, überlässt den Rückstand in der Kälte wochenlang sich selbst, wobei ein Theil verdunstet und der Rest krystallisch erstarrt. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier werden einerseits Krystalle von Hydrobrom-Tribrompropylen, andererseits ein vom Papier aufgesaugtes Oel erhalten, welches man dem Papier durch Benzol entzieht. Es ist unreines Hydrobrom-Bibrompropyten, durch wiederholte Destillation und Abscheidung des über 200° Siedenden als gelbes schweres Oel von 180 bis 200° Siedpunct zu erhalten. Hält 85,75 Proc. Brom (Rechn. = 85,40 Proc.). Bildet beim Erhitzen mit Weingeist und Silberoxyd Bromsilber, etwas Metall, ein leicht lösliches Silbersalz, ein über 150° siedendes Oel und Glycerin.

Isomer mit Dreifach-Bromallyl (*Suppl.* 547) und Zweifach-Brom-Monobrompropylen (*Suppl.* 635).



Bromkern $C^6Br^3H^3$.

* Tribrompropylen (V, 128).



$C^6Br^3H^3$.

Oppenheim. *Compt. rend.* 61, 855; *Krit. Zeitschr.* 8, 718; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 535; *Lieb. Kopp* 1865, 492.

Wird durch Erhitzen von Vierfach-Bromallylen (*Suppl.* 546) mit weingeistigem essigsauren Kali erhalten. — Farblose, sehr beständige Flüssigkeit von 183 bis 185° Siedpunkt.

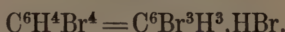
			Oppenheim.
6 C	36	12,90	12,09 bis 13,66
3 H	3	1,08	1,09 bis 1,24
3 Br	240	86,02	84,37
$C^6Br^3H^3$	279	100,00	

Isomer mit Zweifach-Brom-Monobromallylen (*Suppl.* 561).

Wird durch Brom im Sonnenlichte langsam in *Zweifach-Brom-Tribrompropylen* verwandelt, welches in schönen farblosen gradrhombischen Säulen und Pyramiden anschiesst, sich wenig in Weingeist, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löst.

			Oppenheim.
6 C	36	8,20	8,60
3 H	3	0,68	0,87
5 Br	400	91,12	91,56
$C^6Br^3H^3,2Br$	439	100,00	101,03

* Hydrobrom-Tribrompropylen (V, 128).



$C^6H^4Br^4 = C^6Br^3H^3,HBr.$

Linnemann. *Ann. Pharm.* 136, 61.

Dreifach-gebromtes Isopropylbromür.

Wird neben anderen Producten beim Erhitzen von Brompropylafer mit 4 At. Brom erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. S. *Suppl.* 637.

Weisse Nadeln, welche bei 69° zur farblosen Flüssigkeit schmelzen, dabei scharf und beissend riechen und beim Erkalten erstarren.

			Linnemann.
6 C	36	10,00	9,39
4 H	4	1,11	0,99
4 Br	320	88,89	87,41
$C^6H^4Br^4$	360	100,00	97,79

Entwickelt bei 230° Brom, Hydrobrom und verkohlt. — Löst sich in conc. Kalilauge unter Zersetzung. — Silberoxyd erzeugt in weingeistiger Lösung Metall und ein leicht reducirbares Silbersalz. — Essigsaures Silberoxyd wirkt bei Gegenwart von Eisessig leicht ein, Bromsilber, kein Metall ausscheidend.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem *Weingeist*, leicht in *Aether*, *Chloroform* und *Benzol*.

Quintibromaceton. — $C^6Br^5HO^2$. S. *Suppl.* 267; ferner Wilde (*Ann. Pharm.* 127, 168).

Chlorkern C^6ClH^5.

* Monochlorpropylen (V, 128).



$C^6ClH^5.$

Cahours. *Compt. rend.* 31, 291.

Friedel. *Compt. rend.* 45, 1015; *Ann. Pharm.* 108, 122. — *Par. Soc. Bull.* 1859, 26; *Chim. pure* 2, 124; *Ann. Pharm.* 112, 236; *Lieb. Kopp* 1859, 337. — *Par. Soc. Bull.* 2, 96; *Ann. Pharm.* 134, 262; *Lieb. Kopp* 1864, 491.

Linnemann. *Ann. Pharm.* 136, 50; 138, 122; 139, 18.

Gechlortes Propylen.

Bildung. Beim Behandeln von Zweifach-Chlorpropylen mit weingeistigem Kali. Cahours. In gleicher Weise (und bei vielen anderen Zersetzungen) aus Methylchloracetol (*Suppl.* 595). Friedel. Neben Methylchloracetol beim Behandeln von Aceton mit Fünffach-Chlorphosphor. Friedel.

Darstellung. Man tropft Aceton auf erkälteten Fünffach-Chlorphosphor, erwärmt gegen Ende der Reaction und lässt die Dämpfe durch ein erkältetes

Kühlrohr streichen. Es verflüchtigt sich ein Gemenge von wenig Aceton, von Chlorphosphorsäure, Salzsäure, Methylchloracetol und Monochlorpropylen, während das meiste Methylchloracetol im Rückstande bleibt. Aus dem Destillat wird durch zweimaliges Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren das Monochlorpropylen, aus dem Rückstande in gleicher Weise das Methylchloracetol gewonnen. Friedel. Zur Trennung vom Methylchloracetol ist sehr langsame Destillation aus einem Wasserbade von 40° nöthig, bei kleinem Gehalt an Methylchloracetol und rascherem Destilliren geht alles bei 30 bis 40° über. Linnemann.

Eigenschaften. Siedpunkt: gegen 30° Friedel, bei 25,5° Oppenheim, bei 23° unter 0,738 M. Druck. Linnemann. Spec. Gew. bei 0° = 0,9307, Oppenheim (*Par. Soc. Bull.* 6, 5), bei 9° = 0,918. Linnemann.

			Friedel.
6 C	36	47,05	46,72
5 H	5	6,53	6,74
Cl	35,5	46,42	
C^6H^5Cl	76,5	100,00	

Isomer mit Chlorallylafer (*Suppl.* 548).

Zersetzungen. 1. Vereinigt sich mit *Brom* zu Zweifach-Brom-Monochlorpropylen. Friedel. — 2. Vereinigt sich mit *Chlor* zu einer zwischen 60 und 170° übergehenden Flüssigkeit, aus welcher durch gebrochene Destillation und Auffangen des bei 160 bis 170° übergehenden Antheils Trichlorhydrin zu scheiden ist. Linnemann. — 3. Bildet in Berührung mit *Unterchlorigsäure* und Quecksilberoxyd Monochloraceton (*Suppl.* 267) von 119° Siedpunkt und 1,19 spec. Gew. Linnemann. — 4. Wird durch Erhitzen mit *Natriumalkoholat* oder mit *weingeistigem Kali* zu Allylen. Friedel. — 5. Bei mehrtägigem Erhitzen mit *essigsaurem Quecksilberoxyd* und Eisessig wird Aceton gebildet. Linnemann.

* Alphamonochlorpropionsäure (V, 128).



$C^6ClH^5O^4 = C^6ClH^5,O^4$.

Ulrich. *Ann. Pharm.* 109, 268; *Chem. Soc. Qu. J.* 12, 23; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 228; *Lieb. Kopp* 1859, 292.
Wichelhaus. *Ann. Pharm.* 143, 1.

Bildung. Beim Einwirken von Wasser auf Chlorlactyl. $C^6H^4O^2Cl^2 + 2HO = C^6ClH^5O^4 + HCl$. Ulrich.

Man tropft das durch Erhitzen von milchsaurem Kalk mit Fünffachchlorphosphor erhaltene Gemenge von Chlorlactyl mit Chlorphosphorsäure in Wasser und destillirt die saure Flüssigkeit, wo wässrige Chlorpropionsäure und Salzsäure übergehen. Ulrich.

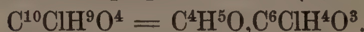
Dicker Syrup, welcher scharf riecht und nicht beim Erkälten krystallisirt. Wichelhaus. Weit weniger flüchtig als Propionsäure, riecht der Trichloressigsäure ähnlich. Ulrich. — Wird durch Zink

und verdünnte Säure in Propionsäure, durch Kochen mit wässrigen Alkalien, durch Erhitzen ihres Blei- oder Silbersalzes mit Wasser in Milchsäure verwandelt. ULRICH. Kocht man anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd, so wird unter Reduction von Silber ameisensaures und essigsaures Silberoxyd gebildet, aus zuerst entstandener Milchsäure stammend. WICHELHAUS. — Beim Kochen mit Cyankalium wird *Cyanpropionsäure* gebildet, welche sich mit Kalilauge in eine mit Bernsteinsäure isomere Säure und in Ammoniak zersetzt. H. MÜLLER (*Ann. Pharm.* 131, 352).

Neutralisirt man obiges Gemisch von Salzsäure und Monochlorpropionsäure mit kohlensaurem Silberoxyd, so schiessen beim Verdunsten des Filtrats im Vacuum schöne quadratische Säulen von *chlorpropionsaurem Silberoxyd* an, welche sich am Lichte wenig schwärzen, leichter als propionsaures Silberoxyd in Wasser lösen und beim Kochen mit Wasser zersetzen. ULRICH.

	Krystalle.		ULRICH.
6 C	36	16,71	16,5
4 H	4	1,85	1,9
Cl	35,5	16,47	
4 O	32	14,85	
Ag	108	50,12	50,2
$C^6ClH^4AgO^4$	215,5	100,00	

* Monochlorpropionvinester (V, 128).



$$C^{10}ClH^9O^4 = C^4H^5O,C^6ClH^4O^3.$$

A. WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 166.
ULRICH. *Ann. Pharm.* 109, 268.

Chlormilchsäureäther.

Bildet sich beim Vermischen von Chlorlactyl mit absolutem Weingeist und wird durch Wasser gefällt. — Dreifach-Chlorphosphor entwickelt aus Milchvinester viel Hydrochlor, durch Destilliren und Vermischen des Destillats mit Wasser wird Monochlorpropionvinester erhalten. FRANKLAND u. DUPPA (*Ann. Pharm.* 136, 16).

Gewürzhaft riechende Flüssigkeit von 1,079 spec. Gew. bei 0°, 4,9 Dampfdichte (Rechn. = 4,73). Siedet bei 144° unter 0,758 Meter Druck, WURTZ, bei 143°. ULRICH.

			WURTZ.	FRANKLAND u. DUPPA.
10 C	60	43,95	43,90	43,41
9 H	9	6,59	6,65	6,68
Cl	35,5	26,00	25,60	
4 O	32	23,46	23,85	
$C^4H^5O,C^6ClH^4O^3$	136,5	100,00	100,00	

Wird durch heisse *Kalilauge* in Milchsäure, Salzsäure und Weingeist zerlegt. WURTZ. — *Zink* und *verdünnte Schwefelsäure* erzeugen wenig Propionvinester nebst viel Propionsäure. ULRICH. —

Beim Erhitzen mit wässrigem *Ammoniak* werden Alanin, Salmiak und Weingeist gebildet. KOLBE (*Ann. Pharm.* 113, 220). — Bildet mit *buttersaurem Natron* durch Austausch des Chlors gegen Buttersäurerest eine ätherartige Verbindung. PERKIN (*Chem. News* 1861, 81; *Krit. Zeitschr.* 1861, 161). S. Butyromilchvinester.

Cyansilber wirkt auch bei 224° nicht ein. HÜBNER (*Ann. Pharm.* 124, 324); *Mercaptumnatrium* erzeugt Aethylosulfmilchvinester. ERLENMEYER u. LISENKO (*Krit. Zeitschr.* 1862, 134). Wohl so: $C^4H^5O,C^6ClH^4O^3 + C^4H^5NaS^2 = C^4H^5O,C^6H^4(C^4H^5S^2)O^3 + NaCl$.

* Betachlorpropionsäure (V, 128).



$$C^6ClH^5O^4 = C^6ClH^5,O^4.$$

WICHELHAUS. *Ann. Pharm.* 135, 253; 143, 3.

Wird durch Einwirken von Fünffachchlorphosphor auf Glycerinsäure und Zersetzen der gebildeten Chlorverbindung mit Wasser erzeugt.

Man vermischt (Glycerinsäure oder) glycerinsaures Bleioxyd mit 3 At. Fünffachchlorphosphor, führt die freiwillig eintretende Reaction durch Erwärmen und Schütteln zu Ende, destillirt die meiste Chlorphosphorsäure ab, lässt zu dem mit Rückflusskühler verbundenen Rückstande allmählich absoluten Weingeist fliessen, beseitigt phosphorsaures Bleioxyd durch Abfiltriren und lässt die Lösung, welche in Weingeist gelösten Betachlorpropionvinester hält, 24 Stunden stehen. Der Vinester wird durch Salzlösung ausgefällt, mehrmals mit Wasser gewaschen um beigemengten Phosphorvinester zu entfernen, getrocknet und rectificirt. Man stellt aus ihm durch Barythydrat das Barytsalz, aus letzterem durch Schwefelsäure die Säure dar, welche man der wässrigen Lösung durch Aether entzieht.

Fasrige Krystallbüschel, welche nach Kreosot riechen, bei 65° schmelzen und sehr leicht verdampfen. — Das *Barytsalz* bildet glänzende Schuppen und Blättchen, deren wässrige Lösung sich beim Eindampfen nicht zersetzt. — Kocht man die Säure mit viel überschüssigem Silberoxyd, so werden Chlorsilber und metallisches Silber ausgeschieden und Carbacetoxylsäure, $C^6H^4O^8$, gebildet. — Beim aufeinander folgenden Kochen mit *Cyankalium* und *Kalilauge* wird Bernsteinsäure erzeugt (*Krit. Zeitschr.* 10, 247).

Die Säure bildet einen zwischen 150 und 160° siedenden *Vinester*.

* Zweifach-Brom-Monochlorpropylen (V, 128).



$$C^6ClH^5,Br^2.$$

FRIEDEL. *Par. Soc. Bull.* 1859, 26; *Ann. Pharm.* 112, 236.

Man lässt Bromdampf zu Monochlorpropylen treten, wäscht mit Kalilauge und destillirt.

Farblose schwere Flüssigkeit, gegen 170° siedend, von 2,064 spec. Gew. bei 0°, 8,22 Dampfdichte (Rechn. = 8,07). Schmeck süss. — Weingeistiges Kali bildet die Verbindung C^6H^4ClBr = Bromchlorallylen.

			FRIEDEL.
6 C	36	15,22	15,06
5 H	5	2,11	2,17
Cl	35,5	15,01	15,70
2 Br	160	67,66	67,66
C^6H^5Cl,Br^2	236,5	100,00	100,59

Chlorkern $C^6Cl^2H^4$.

* Chlorlactyl oder Chlormonochlorpropionyl (V, 128).



$$C^6H^4O^2Cl^2 = C^6Cl^2H^4,O^2.$$

WURTZ. *Compt. rend.* 46, 1228; *Ann. Pharm.* 107, 194; *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 163.
ULRICH. *Ann. Pharm.* 109, 268.
LIPPMANN. *Ann. Pharm.* 129, 81.

Bildung und Darstellung. 1. Wird durch Destilliren von milchsaurem Kalk mit 2 Th. Fünffachchlorphosphor erhalten und durch gebrochene Destillation, welche man mit kleinen Mengen zur Zeit vornimmt, von Chlorphosphorsäure getrennt. WURTZ. — 2. Vinegas vereinigt sich im Sonnenlichte und langsamer im zerstreuten Tageslichte mit Chlorkohlenoxyd zu Chlorlactyl. LIPPMANN.

Aus Glycerinsäure wird durch Fünffachchlorphosphor eine mit Chlorlactyl isomere Verbindung erzeugt, welche mit Wasser Betachlorpropionsäure (*Suppl.* 641) bildet. WICHELHAUS (*Ann. Pharm.* 135, 253).

Farblose Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren unter Entwicklung von Salzsäure schwärzt, beim Destilliren etwas zersetzt. Kocht über 140°. WURTZ.

			WURTZ.	
6 C	36	28,34	27,5	29,3
4 H	4	3,15	3,1	3,3
2 Cl	71	55,92	50,4	
2 O	16	12,59		
$C^6H^4O^2Cl^2$	127	100,00		

Isomer mit Bichloraceton (*Suppl.* 267).

Zerlegt sich mit *Wasser* in Salzsäure und Alphamonochlorpropionsäure, ULRICH, bei Gegenwart von *Basen* in Salzsäure und Milchsäure; *Weingeist* erzeugt Chlorvinafer und Chlorpropionvinester. WURTZ. Daher Chlorlactyl entweder als Chlorür der Alphamonochlorpropionsäure oder als Chlorür der Milchsäure betrachtet werden kann. LIPPMANN's Chlorlactyl liefert statt der gewöhnlichen Milchsäure Fleischmilchsäure, daher dieses Chlorlactyl selbst und die daraus durch

Wasser zu erzeugende Monochlorpropionsäure von den auf anderen Wegen entstehenden zu unterscheiden sind. FRANKLAND u. DUPPA. (*Ann. Pharm.* 142, 40).

* *Bichlorpropionsäure* (V, 128). $C^6H^4Cl^2O^4 = C^6Cl^2H^4,O^4$. — Beim Kochen von flüssigem Bichlorcyanafer (*Suppl.* 347) mit Kalilauge oder Barytwasser wurden Salze erhalten, vielleicht Gemenge von bichlorpropionsauren mit monochlorpropionsauren Salzen. Sie scheiden mit Silbersalpeter alles Chlor ab. OTTO (*Ann. Pharm.* 132, 198).

Zweifach-Chlor-Bichloraceton. $C^6Cl^2H^4,Cl^2$. (S. *Suppl.* 268.)

Chlorkern $C^6Cl^3H^3$.

* *Isotrichlorpropylen* (V, 128). $C^6Cl^3H^3$. — Wird durch Behandeln von Zweifach-Chlor-Bichloraceton mit weingeistigem Kali erhalten. Bildet mit trocknem Chlor Krystalle $= C^6Cl^5H^3$. BORSCHE u. FITTIG (*Ann. Pharm.* 133, 118). S. *Suppl.* 269.

* *Zweifach-Chlor-Trichloraceton* (V, 128). $C^6Cl^3H^3,Cl^2$. — Wurde bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Bichloraceton in kleiner Menge erhalten, entstanden aus beigemengtem Trichloraceton. — Farblose Flüssigkeit von 194° Siedpunkt, welche beim Kochen mit weingeistigem Kali ein Atom Salzsäure verliert. BORSCHE u. FITTIG (*Ann. Pharm.* 133, 116).

			BORSCHE.
6 C	36	16,63	16,90
3 H	3	1,39	1,53
5 Cl	177,5	81,98	82,24
$C^6Cl^3H^3,Cl^2$	216,5	100,00	100,67

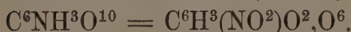
Chlorkern $C^6Cl^4H^2$.

* *Isoquadrichlorpropylen* (V, 129). $C^6Cl^4H^2$. — Wird aus Zweifach-Chlor-Trichloraceton $= C^6Cl^3H^3,Cl^2$ durch Behandeln mit weingeistigem Kali erhalten und siedet bei 165°. BORSCHE u. FITTIG (*Ann. Pharm.* 133, 118).

			BORSCHE.
6 C	36	20,00	19,21
2 H	2	1,11	1,26
4 Cl	142	78,89	79,22
$C^6Cl^4H^2$	180	100,00	99,69

Nitrosokern $C^6(NO^2)H^3O^2$.

* Nitrosomalonsäure (V, 130).



$$C^6NH^3O^{10} = C^6H^3(NO^2)O^2,O^6.$$

BAEYER. *Ann. Pharm.* 131, 292; *Lieb. Kopp* 1864, 637.

Bildung. Beim Erwärmen von Violursäure mit überschüssiger Kalilauge. $C^8N^2H^3(NO^2)O^6 + 4HO = C^6H^3(NO^2)O^8 + C^2N^2H^4O^2$ (Harnstoff).

Darstellung. Man erwärmt das aus 50 Gr. Hydurilsäure erhaltene violursaure Kali mit 200 Cubicc. Kalilauge von 1,2 spec. Gew. 4 Stunden im Wasserbade, säuert die braune Flüssigkeit schwach mit Essigsäure an, versetzt mit wenig Weingeist, wodurch braune Flocken abgeschieden werden, und fällt das Filtrat mit dem doppelten Maass Weingeist. Es scheidet sich nitrosomalonsaures Kali als Oel aus, welches bald krystallisch erstarrt. Indem man das kalte wässrige Kalisalz mit Silbersalpeter fällt und den Niederschlag mit Salzsäure zerlegt, wird die Säure erhalten.

Eigenschaften. Glänzende Nadeln, welche im Vacuum durch Verlust von Krystallwasser rasch verwittern.

	Verwittert.		Baeyer. Mittel.
6 C	36	27,07	26,45
N	14	10,53	
3 H	3	2,25	2,45
10 O	80	60,15	
$C^6H^3(NO^2)O^8$	133	100,00	

Schmilzt beim *Erhitzen* und explodirt heftig. — Die *wässrige* Säure zerfällt beim Erwärmen und vollständig beim Kochen in Blausäure, Kohlensäure und Wasser. $C^6H^3(NO^2)O^8 = C^2NH + 4CO^2 + 2HO$. — Wird durch *Natriumamalgam* zu Amidomalonsäure.

Löst sich sehr leicht in *Wasser.* — *Zweibasische* Säure. Die *Salze* der Alkalien sind leicht löslich in Wasser, durch Weingeist fällbar; die der Erdalkalien und schweren Metalle sind unlöslich.

Nitrosomalonsaures Kali. — Farblose grosse Blättchen. — Verpufft beim Erhitzen unter Bildung von Cyankalium.

			Baeyer.
6 C	36	16,49	16,24
N	14	6,42	
2 H	2	0,91	0,94
2 K	78,2	35,84	35,50
11 O	88	40,34	
$C^6(NO^2)HK^2O^8 + Aq$	218,2	100,00	

Nitrosomalonsaures Bleioxyd. — Wird aus dem Kalisalz durch Bleizucker in mikroskopischen Säulen gefällt. — Löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser. — Verliert bei 110° kein Wasser.

			Baeyer.
6 C	36	10,11	10,3
N	14	3,93	
3 H	3	0,85	0,98
2 Pb	207	58,15	58,3
12 O	96	26,96	
$C^6(NO^2)HPb^2O^8 + 2Aq$	356	100,00	

Die löslichen nitrosomalonsauren Salze färben *salzsaures Eisenoxyd* roth und fällen *Kupferoxydsalze* dunkelolivengrün.

Nitrosomalonsaures Silberoxyd. — Aus dem Kalisalz fällt Silbersalpeter weissen amorphen Niederschlag, welcher bald krystallisch wird, sich nicht am Lichte schwärzt und bei 110° kein Wasser verliert.

			BAEYER.
6 C	36	10,11	10,0
N	14	3,93	4,4
2 H	2	0,56	0,84
2 Ag	216	60,67	59,76
11 O	88	24,73	25,00
$C^6(NO^2)HAg^2O^8 + Aq$	356	100,00	100,00

Nitrokern C^6XH^5.

Nitrometacetsäure (V, 130).



$C^6NH^5O^8 = C^6XH^5,O^4$.

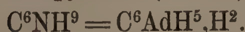
MORLEY vermochte diese Säure aus Propion und Salpetersäure nicht zu erhalten. Er bemerkt bei dieser Gelegenheit (*Ann. Pharm.* 78, 194):

„GMELIN (V, 130) giebt an, dass CHANCEL durch die Oxydation des Metaceton's mit Salpetersäure Nitrometacetsäure erhalten habe. Diese Angabe scheint auf einem Irrthum zu beruhen, denn ich fand bei sorgfältigem Durchsuchen von CHANCEL's Originalabhandlungen diese Thatsache nirgends erwähnt."

Die Angabe von CHANCEL findet sich (wie auch GM. citirt) *Compt. rend.* 21, 908 und lautet: „L'action de l'acide nitrique sur la métacétone m'a fourni, en effet, un composé tout à fait analogue (à l'acide butyronitrique) que je nommerai acide métacétonitrique, et dont les sels présentent une telle ressemblance avec les butyronitrates, qu'il serait facile de les confondre avec les derniers."

Amidkern C^6AdH^5.

* Propylamin (V, 131).



$C^6NH^9 = C^6AdH^5,H^2$.

O. MENDIUS. *Ann. Pharm.* 121, 129; *N. Ann. Chim. Phys.* 65, 125; *Lieb. Kopp* 1862, 324.

A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 83, 116) zeigte, dass die früher für Propylamin angesehene flüchtige Base Trimethylamin (*Suppl.* 115) sei. BERTHELOT u. DE LUCA (*N. Ann. Chim. Phys.* 43, 266) erhielten durch Erhitzen von Iodallylafer mit Ammoniakwasser eine mit Propylamin isomere Base, wohl *Isopropylamin*, durch Gehalt des Allylafers an Isopropylafer gebildet. S. bei Iodallylafer.

Bildung. Aus Cyanvinafer durch Wasserstoff im Entstehungsmomente. $C^6NH^5 + 4H = C^6NH^9$. MENDIUS.

Darstellung. Man lässt ein Gemenge von 1 Th. Cyanvinafer, 36 Th. Wasser und 4 Th. Vitriolöl (oder von 36 Th. Cyanvinafer, 500 Th. Weingeist, 200 Th. Wasser und 500 Th. Salzsäure von 20 Proc.) zu überschüssigem gekörnten Zink fliessen, giesst nach beendigter Einwirkung vom Zink ab, destil-

lirt zur Wiedergewinnung unzersetzten Cyanvinafers, bis 1/3 der Flüssigkeit übergegangen und behandelt das Destillat aufs Neue mit Zink und Schwefelsäure. Man entfernt den meisten Zinkvitriol durch Auskrystallisiren, Waschen der Krystalle mit Weingeist und Vermischen der Waschflüssigkeit mit der Mutterlauge, wodurch noch mehr Krystalle gefällt werden; der Rest des Zinks wird durch Hydrothion nach Zusatz von essigsaurem Natron abgeschieden. Das hierbei erhaltene Filtrat mit Natronlauge destillirt, lässt Propylamin übergehen, welches man in Salzsäure auffängt, aus dem salzsaurem Salz durch Eindampfen, Destilliren mit wenig Wasser und Stücken Kalihydrat scheidet und durch Rectificiren über Kalistücken entwässert.

Eigenschaften. Dünne leicht bewegliche farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 49°7 (corr.) siedet, eigenthümlich stark ammoniakalisch riecht und mit leuchtender Flamme brennt. — Bildet eine Triaethylammonverbindung. MENDIUS. — Wird durch eine Lösung, welche 3 Proc. 2-fach-chromsaures Kali und genügende Schwefelsäure (5 At. auf 1 At. KO, $2CrO^3$) hält, bei 100° zu Propionsäure oxydirt, ohne dass andere Säuren entstehen. CHAPMAN u. THORP (*Ann. Pharm.* 142, 175).

Löst sich unter Freiwerden von Wärme in *Wasser.* Wässriges Propylamin fällt die Salze der Thonerde, des Kobalt-, Nickel-, Blei-, Eisen-, Kupfer- und Silberoxyds, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst nur das gefällte Silberoxyd wieder auf.

Das *schwefelsaure Propylamin* bildet zerfliessliche Krystalle.

Salzsaures Propylamin.— Schiesst aus heissem Weingeist in grossen dünnen quadratischen Tafeln an, welche wenig über 100° zum krystallisch erstarrenden Oel schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. — Zerfliesslich, löst sich leicht in Weingeist, kaum in Aether.

Chlorplatin-salzsaures Propylamin. — Durch Chlorplatin aus dem salzsauren Salz in dunkelgoldgelben glänzenden Blättchen fällbar, welche aus kochendem Wasser in 2- und 1-gliedrigen Tafeln anschiessen. — Im heissem Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich.

			MENDIUS.
6 C	36	13,58	13,48
N	14	5,29	5,17
10 H	10	3,73	3,91
3 Cl	106,5	40,17	40,52
Pt	98,7	37,23	37,24
$C^6NH^9,HCl,PtCl^2$	265,2	100,00	100,32

* Triäthylpropylammoniumverbindungen.

O. MENDIUS. *Ann. Pharm.* 121, 136.

Erhitzt man Propylamin mit Iodvinafer einige Stunden auf 100°, scheidet die erzeugte Base durch Destilliren mit Kalilauge, erhitzt sie wieder mit Iodvinafer, zerlegt nochmals das gebildete Salz und verfährt so ein drittes Mal, so macht Kali aus der durch 3-maliges Einschliessen mit Iodvinafer erzeugten

Iodverbindung keine flüchtige Base mehr frei, aber scheidet aus der wässrigen Lösung schmelzbare Krystalle von *Iodtriäthylpropylammonium.* Es sind farblose schwach fettglänzende Blätter, welche sich leicht in Wasser und Weingeist, kaum in Aether lösen, mit Silberoxyd stark alkalisches wässriges *Triäthylpropylammonoxydhydrat* bilden. — Das *Platindoppelsalz* dieser Base = $C^6H^7,3C^4H^5,NCl,PtCl^2$ krystallisirt in dunkelorangerothen harten Octaedern, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich. Es hält 28,32 Proc. Platin (Rechn. = 28,28 Proc. Pt.)

	Iodverbindung.		Mendius.
18 C	108	39,85	40,02
N	14	5,17	
22 H	22	8,12	8,25
J	127	46,86	46,59
$C^6H^7,3C^4H^5,NJ$	271	100,00	

Metacetamid oder Propionamid (V, 131).



$C^6NH^7O^2 = C^6AdH^5,O^2$.

Man leitet in heisse entwässerte Propionsäure Ammoniak und destillirt unter Einleiten von Ammoniak, bis der Siedpunkt auf 200° gestiegen ist. Das zurückbleibende Propionamid erstarrt beim Erkalten. Engler (*Ann. Pharm.* 133, 143).

Erhitzt sich mit seinem Maass rauchender Schwefelsäure, entwickelt Kohlensäure, bildet Bisulfaetholsäure und Propionschwefelsäure; auch entsteht bei Wassergehalt oder zu wenig Schwefelsäure Propionsäure, bei zu viel Schwefelsäure verkohlt alles. Hofmann u. Buckton (*Ann. Pharm.* 100, 145).

Salzsaures Propionamid. — Wurde von R. Otto (*Ann. Pharm.* 132, 185) beim Behandeln von Cyanvinafer mit feuchtem Chlorgas erhalten. — Krystalle, welche sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen. Aus der salzsauren Lösung fällt Chlorplatin gelbe Octaeder.

			Otto.
6 C	36	32,87	32,6
N	14	12,78	12,6
8 H	8	7,31	7,3
Cl	35,5	32,42	32,9
2 O	16	14,62	14,6
$C^6NH^7O^2,HCl$	109,5	100,00	100,0

Sarkosin (V, 131).



$C^6NH^7O^4 = C^6AdH^5,O^4$.

Volhard. *Ann. Pharm.* 123, 261; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 237; *Lieb. Kopp* 1862, 289.

Methylglycin oder *Methylamidoglycolsäure.*

Bildet sich neben salzsaurem Methylamin beim Erhitzen von Monochloressigvinester mit viel überschüssigem conc. wässrigen Methylamin auf 125°. Man destillirt das überschüssige Methylamin ab, kocht dem Rückstand mit Barytwasser, fällt den Baryt mit Schwefelsäure

aus, verdunstet zum Syrup und zerlegt das bleibende salzsaure Sarkosin mit kohlensaurem Silberoxyd. Volhard.

Beim Einleiten von Stickoxydgas in salpetersaures Sarkosin werden Säuren gebildet, unter denen Glycolsäure zu sein scheint; Milchsäure war nicht entstanden. Borszizow (*Chem. Centr.* 1862, 768). — Beim Erhitzen mit Natronkalk entweicht Methylamin; beim Kochen von wässrigem schwefelsauren Sarkosin mit Bleisuperoxyd wird unter Aufbrausen und Entwicklung von betäubendem Geruch schwefelsaures Methylamin gebildet. Dessaignes (*Compt. rend.* 41, 1258).

* Alanin (V, 133).



$C^6NH^7O^4 = C^6AdH^5,O^4$.

Strecker. *Ann. Pharm.* 75, 27; *Chem. Gaz.* 1850, 409; *N. J. Pharm.* 18, 393; *Lieb. Kopp* 1850, 380.
Kolbe. *Ann. Pharm.* 113, 220; *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 201; *Lieb. Kopp* 1860, 275.

Zur Ergänzung von V, 852. — *Amidopropionsäure.*

Bildung. 1. Durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure. ($C^4H^4O^2 + C^2NH + 2HO = C^6NH^7O^4$. — 2. Durch Erhitzen von Chlorpropionvinester mit wässrigem Ammoniak, Kolbe, von Monobrompropionsäure mit weingeistigem Ammoniak. Kekulé (*Ann. Pharm.* 130, 18).

Darstellung. 1. Man vermischt die wässrige Lösung von 1 Th. Blausäure mit 2 Th. Aldehydammoniak und überschüssiger Salzsäure, verdampft im Wasserbade, lässt den Salmiak möglichst auskrystallisiren, verjagt die überschüssige Salzsäure, löst wieder in Wasser und kocht, so lange noch Ammoniak fortgeht, mit überschüssigem Bleioxydhydrat. Nach dem Abfiltriren des basisch-Chlorblei wird das Filtrat mit Hydrothion behandelt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Auch kann man das durch Auskrystallisiren nicht weiter trennbare Gemenge von Salmiak und salzsaurem Alanin mit Aetherweingeist mischen, wodurch der Salmiak gefällt wird. Strecker. — 2. Man erhitzt Chlorpropionvinester mit sehr conc. Ammoniakwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, bis alles zur gleichförmigen Mischung geworden, verjagt das Ammoniak, säuert mit Salzsäure an, verdunstet zur Trockne und zieht das salzsaure Alanin mit Aetherweingeist aus. Es wird nach 1 weiter behandelt. Kolbe.

Eigenschaften. Farblose Nadelbüschel oder harte perlglänzende schief rhombische Säulen, welche zwischen den Zähnen knirschen. Verdampft über 200° und sublimirt als feiner Schnee. Neutral. Schmeckt süss. Strecker.

	Krystalle bei 100°.		Strecker.	Kolbe.
6 C	36	40,45	40,35	40,3
N	14	15,73	15,52	
7 H	7	7,86	7,81	7,9
4 O	32	35,96	36,32	
$C^6NH^7O^4$	89	100,00	100,00	

Isomer mit Sarkosin und Lactamid (*Suppl.* 619). Die Verschiedenheit dieser Verbindungen beruht darauf, dass im Alanin Aethylen, C^4H^4, mit einem

Ammoniakreste, NH^2, und einem Kohlensäurereste, C^2O^4H, vereinigt ist; im Sarkosin Methylen, C^2H^2, mit einem Methylaminreste und mit einem Kohlensäurereste. Lactamid und Alanin unterscheiden sich wie Milchvinester und Aethylomilchsäure, ersteres ist Milchsäure, in welchem der saure, letzteres Milchsäure, in welchem der alkoholische Wasserstoff durch Ammoniakrest ersetzt ist.

Zersetzungen. 1. Schmilzt bei raschem *Erhitzen* und zersetzt sich theilweis. STRECKER. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlensäure und Aethylamin. LIMPRICHT u. SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 101, 295). Bei 180 bis 200° im trocknen Salzsäurestrome werden ausserdem Lactimid und Wasser gebildet. PREU (*Ann. Pharm.* 134, 372). — 2. *Verbrennt* beim Erhitzen auf Platinblech mit violetter Flamme. STRECKER. — 3. Auch kochendes *Vitriolöl* wirkt nicht zersetzend, bei starkem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird, indem sich das Alanin schwärzt, doch meist unzersetzt bleibt, etwas schweflige Säure entwickelt. STRECKER (*Ann. Pharm.* 118, 290). — 4. *Salpetrige Säure* erzeugt beim Einleiten in wässriges Alanin Milchsäure und Stickgas. — 5. Entwickelt beim Schmelzen mit *Kalihydrat* Wasserstoff, Ammoniak, und erzeugt eine flüchtige Säure, wohl Essigsäure. — 6. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit *Bleihyperoxyd* werden Ammoniak, Kohlensäure und Aldehyd gebildet. STRECKER. — 7. Vereinigt sich nach Art von Leimsüss mit Cyanamid. STRECKER. Vergl. *Suppl.* 359. — 8. Wässriges Alanin färbt sich bei Zusatz von *Alloxan* purpurroth und entwickelt beim Erhitzen Aldehyd und Kohlensäure, wobei sich Murexid ausscheidet. Also bewirkt Alloxan, indem es selbst unter Wasseraufnahme zu Alloxantin, dann mit Ammoniak zu Murexid wird, die Oxydation und das Zerfallen des Alanins. STRECKER (*Ann. Pharm.* 123, 363). — 9. Beim Erhitzen von Alaninsilber mit *Iodvinafer* wird mehr als 1 Atom Iodvinafer aufgenommen, Iodsilber und eine Verbindung von Hydriod-Alaninvinester mit Iodvinafer erzeugt, welche beim Kochen mit wässrigem Silberoxyd wieder Alanin bildet. KR. u. HARTMANN.

Verbindungen. Löst sich in 4,6 Th. *Wasser* von 17°, leichter in heissem. Löst sich leicht in verdünnten *Säuren*, ohne dieselben zu neutralisiren, zu Salzen, welche sich in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist lösen. — Das *schwefelsaure Alanin* erstarrt bei langem Stehen zu leichtlöslichen Krystallen. STRECKER.

Salzsaures Alanin. — a. *Halb.* — $2C^6NH^7O^4,HCl$. 100 Th. Alanin nehmen beim Ueberleiten von Salzsäuregas und Verdrängen der überschüssigen Salzsäure durch trockne Luft 20,3 Th. Salzsäure auf, halb-salzsaures Salz bildend (Rechn. 20,5 Th. HCl), welches sich wenig in Weingeist löst. Auch durch Auflösen von Alanin in der richtigen Menge Salzsäure, Einengen und Fällen mit Weingeist in Nadeln zu erhalten. STRECKER.

b. *Einfach.* — $C^6NH^7O^4,HCl$. Bleibt beim Verdunsten der Lösung von Alanin in überschüssiger Salzsäure als zerfliessliche, auch

in Weingeist sehr leicht lösliche Salzmasse, 30,2 Proc. Salzsäure bei 100⁰ haltend (Rechn. = 29,1 Proc. HCl). STRECKER.

Salpetersaures Alanin. — $C^6NH^7O^4,HO,NO^5$. Farblose lange Nadeln, STRECKER, schöne zolllange Krystalle. KOLBE. Zerfliesslich, färbt sich bei 100⁰ gelb, STRECKER.

		Krystalle, neben Vitriolöl.		STRECKER.	KOLBE.
6	C	36	23,68	23,90	23,5
8	H	8	5,26	5,47	5,4
2	N	28	18,42		
10	O	80	52,64		
$C^6NH^7O^4,HO,NO^5$		152	100,00		

Alanin vereinigt sich unter Austritt von Wasser mit *Oxyden* zu meist alkalisch reagirenden Verbindungen = $C^6NH^6MO^4$. — Wässriges Alanin nimmt beim Kochen viel kohlensauren Baryt auf, der entstehende krystallisirbare *Alanin-Baryt* ist durch Einleiten von Kohlensäure fast ganz zerlegbar. STRECKER.

Alanin-Bleioxyd. — Durch Kochen von wässrigem Alanin mit Bleioxyd, Abdampfen und Erkälten werden glasglänzende Nadeln erhalten, auch durch Weingeist fällbar. Auf letzterem Wege dargestellt verlieren sie bei 100⁰ 8,6 Proc. Wasser = 5 At. (Rechn. 8,2 Proc. HO) und halten dann 66,87 Proc. Oxyd. Also $2C^6NH^6PbO^4 + PbO,HO$ (Rechn. = 66,45 Proc. PbO). STRECKER.

Alanin-Kupferoxgd. — Die durch Kochen von wässrigem Alanin mit Kupferoxyd entstehende dunkelblaue Lösung setzt beim Verdunsten tiefblaue rhombische Säulen und Nadeln ab, welche mikroskopisch als sechsseitige längliche Tafeln erscheinen. Löst sich nicht in Weingeist. — Verliert zwischen 100 und 120⁰ 6,5 Proc. = 1 Atom Wasser und wird hellblau. STRECKER.

		Bei 120⁰.		STRECKER.	Lufttrocken.			STRECKER.
6	C	36	30,07	29,97				
	N	14	11,70					
6	H	6	5,01	5,17	$C^6NH^7O^4$	89	69,15	
3	O	24	20,06					
	CuO	39,7	33,26	33,25	CuO	39,7	30,85	30,95
$C^6NH^6CuO^4$		119,7	100,00		+ Aq	128,7	100,00	

Alanin-Silberoxyd. — Durch Kochen von wässrigem Alanin mit Silberoxyd. Gelbliche Nadeln und Halbkugeln, welche sich am Lichte färben. STRECKER.

	Krystalle.		STRECKER.
$C^6NH^6O^4$	88	44,89	
Ag	108	55,11	55,2
$C^6NH^6AgO^4$	196	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Alanin. — $2(C^6NH^7O^4),HCl,2PtCl^2$. Man verdunstet mit Chlorplatin versetztes salzsaures Alanin, nimmt mit

Aetherweingeist auf und lässt freiwillig verdunsten. Feine gelbe Nadeln mit 35,4 Proc. Platin (Rechn. = 35,6 Proc. Pt.), welche sich bei 100° zersetzen. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Strecker.

Alanin löst sich in etwa 500 Th. *Weingeist* von 80 Proc., nicht in *Aether*. Strecker.

Cystin (V, 133). $C^6NH^7S^2O^4 = C^6AdH^5,2SO^2$. — In der Rindsniere. Cloëtta (*Ann. Pharm.* 99, 289). — Fand sich dauernd im Harn weiblicher Kranken bei Nierenentzündung, zuweilen in Form von Harngries, meist aufgelöst und beim Stehen als weisser Bodensatz sich abscheidend. Toel (*Ann. Pharm.* 96, 247). — Fand sich in typhöser Leber. J. Scherer (*N. Jahrb. Pharm.* 7, 306; *Lieb. Kopp* 1857, 561).

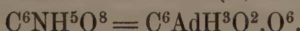
Grote (*Ann. Pharm.* 130, 206) fand im Cystin 30,07 Proc. C, 5,83 H, 26,60 S, und bestätigt damit Gmelin's Formel.

Die Lösung von Cystin in mässig starker Kalilauge mit Bleioxydkali zum Kochen erhitzt, scheidet Schwefelblei ab. Gorup-Besanez (*Ann. Pharm.* 118, 231).



Amidkern $C^6AdH^3O^2$.

* Amidomalonsäure (V, 135).



$C^6NH^5O^8 = C^6AdH^3O^2,O^6$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 131, 295; *Lieb. Kopp* 1864, 638.

Bildung. Durch Reduction von Nitrosomalonsäure (*Suppl.* 643). $C^6H^3(NO^2)O^8 + 4H = C^6H^3(NH^2)O^8 + 2HO$.

Man versetzt in 10 Th. Wasser gelöstes nitrosomalonsaures Kali bei guter Abkühlung anfangs mit kleinen und später mit grösseren Mengen Natriumamalgam, erhitzt endlich mit etwas überschüssigem Amalgam zum Kochen und lässt 12 Stunden oder so lange stehen, bis Bleizucker die verdünnte schwach essigsauer gemachte Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach einigen Augenblicken krystallisch fällt, und bis essigsaures Kupferoxyd keinen grünen Niederschlag mehr erzeugt. Man säuert sehr schwach mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker, zerlegt das Bleisalz unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet die wässrige Säure im Vacuum zur Krystallisation oder fällt sie mit Weingeist.

Eigenschaften. Entweder grosse glänzende Säulen oder, wenn durch Weingeist gefällt, feine Nadeln, welche im Vacuum Krystallwasser verlieren. Schmeckt angenehm sauer.

			Baeyer.
6 C	36	30,25	30,16
N	14	11,76	11,51
5 H	5	4,20	4,58
8 O	64	53,79	53,75
$C^6(NH^2)H^3O^8$	119	100,00	100,00

Die Säure zerfällt beim *Erhitzen* für sich oder ihrer *wässriger* Lösung in Kohlensäure und Glycin. $C^6NH^5O^8 = C^4NH^5O^4 + 2CO^2$. — Sie wird durch Oxydationsmittel leicht angegriffen und meist völlig

zerstört; aber *Iod,* welches man zur kalten wässrigen Lösung fügt, bildet Mesoxalsäure. $C^6NH^5O^8 + 2HO = 2J = C^6H^2O^{10} + NH^4J + HJ$.

Amidomalonsäure löst sich in kaltem *Wasser.* Sie bildet mit den Alkalien in Wasser lösliche, durch Weingeist fällbare *Salze,* mit Ammoniak glänzende Säulen, mit Baryt und Kalk in heissem Wasser lösliche Krystalle.

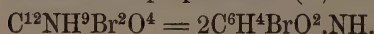
Amidomalonsaures Bleioxyd. — Feine glänzende Nadeln oder körnig krystallischer Niederschlag.

	Krystalle.		Baeyer.
6 C	36	16,25	15,8
N	14	6,32	
4 H	4	1,81	2,2
Pb	103,5	46,72	46,7
8 O	64	28,90	
$C^6NH^4PbO^8$	221,5	100,00	

Aus amidomalonsaurem Kali fällt *essigsaures Kupferoxyd* blaues Krystallpulver, vielleicht ein Doppelsalz. Aus Kupferoxydkali reducirt die Säure beim Erwärmen Kupferoxydul. — Das *Silbersalz* ist ein weisser krystallischer Niederschlag.

Gepaarte Amide.

* Bimonobrompropionamid (V, 135).


$C^{12}NH^9Br^2O^4 = 2C^6H^4BrO^2,NH$.

Engler. *Krit. Zeitschr.* 10, 20; *Ann. Pharm.* 142, 65.

Wird Cyanäthyl mit 1/10 Brom im zugeschmolzenen Rohr bis zum Verschwinden des Bromdampfes auf 100° erhitzt und dem entstandenen Product mehr Brom zugesetzt, welches nunmehr ohne weiteres Erhitzen in die Verbindung eintritt, so entstehen Krystalle von *Hydrobrom-Brompropionitril* = C^6H^4BrN,HBr, welche bei 64° schmelzen und bei 72° zu sublimiren beginnen. Sie zerlegen sich beim Kochen mit Wasser, dabei Hydrobrom, Ammoniak und Bimonobrompropionamid erzeugend, welches au dem Filt rat krystallisirt. $2C^6NH^5Br^2 + 4HO = C^{12}NH^9Br^2O^4 + HBr + NH^4Br$.

Bildet nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist weisse Nadeln, welche bei 148° schmelzen und sich dann bald zersetzen.

			Engler. Mittel.
12 C	72	25,09	25,29
N	14	4,88	5,04
9 H	9	3,14	3,28
2 Br	160	55,74	55,24
4 O	32	11,15	11,15
$C^{12}NH^9Br^2O^4$	287	100,00	100,00

Zersetzt sich bei längerem Kochen mit *Wasser.* — Kochende Kalilauge entwickelt Ammoniak, bildet Bromkalium und das Kalisalz einer syrupförmigen Säure, welche meist amorphe Salze, aber mit Silberoxyd Nadeln bildet. Diese Nadeln sind $C^{10}H^9AgO^6$.

Das Amid löst sich kaum in kaltem, leicht in heissem *Wasser*, auch leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Bichlorpropionamid (V, 135).


$C^6NH^5Cl^2O^2 = C^6AdH^3Cl^2,O^2$.

R. Otto. *Ann. Pharm.* 116, 195; 132, 181.

Wird beim Einwirken von trocknem Chlorgase auf Cyanvinafer (nach *Suppl.* 347) erhalten, durch Auskrystallisiren in der Kälte und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Lange weisse Säulen oder breite rhombische Tafeln, welche bei 117 bis 118° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Neutral. Schmeckt süsslich.

	Krystalle.		Otto. Mittel.
6 C	36	25,35	25,32
N	14	9,86	9,60
5 H	5	3,52	3,60
2 Cl	71	50,00	49,60
2 O	16	11,27	11,88
$C^6AdH^3Cl^2O^2$	142	100,00	100,00

Anfangs gab Otto die Formel $C^{18}N^3H^{16}Cl^5O^6$ (*Ann. Pharm.* 116, 197).

Zweifach-Chlorplatin fällt aus mit viel Salzsäure versetztem weingeistigen Bichlorpropionamid allen Stickstoff als Platinsalmiak, nach dessen Entfernung sich aus dem Filtrat krystallisch erstarrende Oeltropfen scheiden. — Löst sich in kochender Kalilauge unter Bildung von Ammoniak und Chlorkalium.

Löst sich in *Wasser;* in *Vitriolöl,* durch Wasser krystallisch fällbar; in *Salzsäure* und krystallisirt unverändert aus. — Löst sich in heissem *Ammoniakwasser.*

Quecksilberoxyd-Bichlorpropionamid. — $C^6NH^5Cl^2O^2,HgO$. Durch Kochen von wässrigem Bichlorpropionamid mit überschüssigem Quecksilberoxyd. — Kleine harte weisse Warzen, welche gegen 105° schmelzen, sich in kochendem Wasser und Weingeist lösen. Sie halten 14,6 Proc. C, 2,0 H, 39,6 Hg (Rechn. = 14,4 Proc. C, 2,0 H, 40,0 Hg).

Bichlorpropionamid löst sich in *Weingeist* und *Aether.*

Oxalursäure (V, 135).


$C^6N^2H^4O^8 = C^6Ad^2O^4,O^4$.

Strecker (u. Mosling). *Ann. Pharm.* 113, 53.
Waage. *Ann. Pharm.* 118, 301; *Lieb. Kopp* 1861, 466.

Findet sich als Ammoniaksalz im menschlichen Harn und wird beim Filtriren des Harns durch Kohle von dieser aufgenommen, durch kochenden Weingeist der Kohle zu entziehen. Schunck (*Proc. Roy. Soc.* 15, 258, *J. pr. Chem.* 100, 125).

Bildung. Aus Alloxan in Berührung mit Blausäure und kohlensauren oder essigsauren Alkalien, wobei auch Dialursäure und Kohlensäure auftreten. Strecker. — Aus Guanin beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Strecker (*Ann. Pharm.* 118, 156).

Oxalursaures Kali. — Man versetzt wässriges Alloxan mit Blausäure und mit kohlensaurem Kali, so lange Aufbrausen eintritt

und bis zur schwach alkalischen Reaction, beseitigt das niederfallende dialursaure Salz und gewinnt das oxalursaure durch Einengen des Filtrats. — Krystalle, welche sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser lösen. STRECKER.

	Krystalle.		MOSLING.
6 C	36	21,17	21,3
2 N	28	16,46	16,0
3 H	3	1,76	1,8
K	39,1	22,98	22,7
8 O	64	37,63	38,2
$C^6N^2H^3KO^8$	170,1	100,00	100,0

Natronsalz. — Schwach gelbe Warzen, schwieriger als das Kalisalz in Wasser löslich.

	Krystalle.		WAAGE.
$C^6N^2H^3O^8$	131	79,87	
Na	23	20,13	19,8
$C^6N^2H^3NaO^8$	154	100,00	

Das *Kalksalz*, $C^6N^2H^3CaO^8 + 2Aq$, aus warmen wässrigen oxalursauren Kali und Chlorcalcium in farblosen Nadeln erhalten, löst sich in 20 Th. kochendem, 483 Th. Wasser von 15°. — Verliert bei 120° 10,4 Proc. Wasser (Rechn. = 10,2 Proc. HO). WAAGE.

Das *Barytsalz*, $C^6N^2H^3BaO^8 + 2Aq$, bildet lange gekreuzte Nadeln, welche sich in 55 Th. kochendem, 633 Th. Wasser von 9° lösen, und ihr Krystallwasser erst bei 130° verlieren. WAAGE.

* Oxaluramid (V, 136).



$C^6N^3H^5O^6$.

ROSING u. SCHISCHKOFF. *Compt. rend.* 46, 104; *Ann. Pharm.* 106, 255; *Lieb. Kopp* 1858, 309.

LIEBIG. *Ann. Pharm.* 108, 216; *Lieb. Kopp* 1858, 310.

A. STRECKER. *Ann. Pharm.* 113, 47; *Répert. Chim. pure* 2, 133; *Lieb. Kopp* 1859, 369.

Oxalan, ROSING u. SCHISCHKOFF; von STRECKER als Oxaluramid erkannt.

Bildet sich neben dialursaurem und kohlensaurem Ammoniak beim Vermischen von wässrigem Alloxan mit Blausäure und Ammoniak, und scheidet sich aus verdünnten Lösungen als weisser Niederschlag, welchem sich bei Concentration dialursaures Ammoniak beimengt. $2C^8N^2H^2O^8 + NH^3 + 2HO = C^6N^3H^5O^6 + C^8N^2H^4O^8$ (Dialursäure) $+ 2CO^2$. Die Blausäure wird unverändert wieder erhalten. STRECKER.

Eigenschaften. Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver.

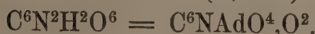
			Rosing u. Schischkoff. Mittel.	Liebig. Mittel.	Strecker.
6 C	36	27,48	27,45	27,53	27,7
3 N	42	32,06	30,19	32,44	32,4
5 H	5	3,82	4,09	4,15	3,8
6 O	48	36,64	38,27	35,88	36,1
$C^6N^3H^5O^6$	131	100,00	100,00	100,00	100,0

Zerfällt beim Kochen mit *Wasser* zunächst in Oxalursäure und Ammoniak, dann weiter in Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff. So wirkt auch kochende *Kalilauge*, während kalte Kalilauge zu oxalursaurem Kali löst. Strecker.

Löst sich nicht in kaltem *Wasser*. Rosing u. Schischkoff. — Wird aus der Lösung in *Vitriolöl* durch Wasser unverändert gefällt. Strecker.

Stickstoffkern C^6NAdO^4.

* Parabansäure (V, 136).



$$C^6N^2H^2O^6 = C^6NAdO^4,O^2.$$

Oxalylharnstoff. Baeyer (S. bei Harnsäure).

Bildung. Aus Harnsäure beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure. Wheeler (*Krit. Zeitschr.* 9, 746). — *Aus Alloxantin.* Die Lösung von Alloxantin in 3 bis 4 Th. Vitriolöl, im Wasserbade bis zum Aufhören der Entwicklung von schwefliger Säure erhitzt, lässt einen gelben Honig, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser und Kochen Barbitursäure und Parabansäure erhalten werden. Finckh (*Ann. Pharm.* 132, 303). — *Aus Guanin* beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure neben anderen Producten. Strecker. (*Ann. Pharm.* 118, 155).

Die Krystalle der Parabansäure sind zwei- und eingliedrig. Schabus (*Bestimmungen* 163; *Pogg.* 116, 416; *Lieb. Kopp* 1854, 470). S. daselbst die Messungen.

Nimmt beim Kochen mit wässrigen *Alkalien* 4 At. Wasser auf und zerfällt in Harnstoff und Oxalsäure. — *Hydrothion* wirkt auch auf die kochende wässrige Säure nicht verändernd, aber *Zink* und verdünnte *Salzsäure* bilden Oxalantin-Zink, auch, besonders in der Wärme, Harnstoff und Oxalsäure. Limpricht (*Ann. Pharm.* 111, 133).

Der nach (V, 137) aus warmer wässriger Parabansäure durch *Silbersalpeter* gefällte krystallische Niederschlag ist $C^6N^2Ag^2O^6 + Aq$, und verliert bei 130 bis 140° 3,7 Proc. Wasser = 1 At. Er bildet mit Iodformafer bei 100° Iodsilber und Bimethylparabansäure, d. i. Cholestrophan (V, 513). Strecker (*Ann. Pharm.* 118, 172).

Parabansäure mit Iodvinafer. — Parabansäure löst sich nicht in Iodvinafer und wird auch durch mehrtägiges Erhitzen mit farblosem Iodvinafer nicht angegriffen; aber erhitzt man weingeistige Parabansäure mit 3 bis 4 Th. braunem Iodvinafer 6 bis 7 Tage auf 100°, so scheiden sich Krystalle von Oxalsäure und übersaurem oxalsauren Ammoniak (IV, 829, c) aus, die Lösung liefert beim Einengen braune bronzefarbene Blätter, welche durch Umkrystallisiren grün werden. — Die Krystalle sind sehr gross, prismatisch, grünglänzend wie Käferflügel, im durchscheinenden Lichte braun. Sie schmelzen beim Erhitzen, geben Iod aus und bilden Iodammonium und Oxalsäure. Sie bilden mit Ammon Oxamid, Weingeist und Iodammonium, mit Kalilauge unter Entweichen von Ammoniak eine farblose Lösung. Salpetersäure färbt sie graphitartig und bildet beim Erwärmen Oxalsäure. Quecksilber entzieht den weingeistigen Krystallen Iod, Oxalsäure und Ammoniak erzeugend. — Die Krystalle lösen sich kaum in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether. HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 103, 200).

	Berechn. nach	HLASIWETZ.	HLASIWETZ. Mittel.
18 C	108	22,85	22,83
N	14	2,96	2,55
17 H	17	3,58	3,63
10 O	80	16,92	17,35
2 J	253,6	53,68	53,64
$C^{18}NH^{17}O^{10}J^2$	472,6	100,00	100,00

Parabansaurer Harnstoff, $C^2N^2H^4O,C^6N^2H^2O^6$, bildet spröde vierseitige Tafeln des rhombischen Systems. LOSCHMIDT (*Wien. Acad. Ber.* 52, 238; *Lieb. Kopp* 1865, 658).

Allitursäure (V, 138). — Als Alloxantin des Hydantoïns oder gepaarte Verbindung von Allantursäure und Hydantoïn — 2HO anzusehen. BAEYER (*Ann. Pharm.* 130, 161).

Leucotursäure (V, 138). — Als gepaarte Verbindung von Allantursäure und Parabansäure — 2HO anzusehen. BAEYER.

Lantanursäure (V, 139). — SCHLIEPER (*Ann. Pharm.* 73, 225) berichtigt die früher gegebenen analytischen Belege; er fand im übersaurem Kalisalz 17,61 Proc., nicht 19,63 Proc. Stickstoff, also seiner, nicht der von GMELIN vermutheten Formel entsprechend.

Allantursäure (V, 141). $C^6N^2H^4O^6 = C^6NAdH^2O^2,O^4$. — Ist vielleicht *Glyoxalylharnstoff*. BAEYER. — Bildet sich aus Alloxansäure beim Erhitzen oder Behandeln mit Hydriod, in beiden Fällen neben viel Hydantoïn. BAEYER (*Ann. Pharm.* 119, 126). — Neben Harnstoff und Glycoluril beim Behandeln von Allantoïn mit Natriumamalgam. RHEINECK (*Ann. Pharm.* 134, 219). Hydantoïn oxydirt sich mit Salpetersäure zu Allantursäure. BAEYER (*Ann. Pharm.* 117, 178).

Diffluan (V, 141). — SCHLIEPER's Diffluan ist meist Allantursäure. BAEYER.

* Oxalantin (V, 142).



$C^{12}N^4H^4O^{10}$.

LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 111, 133; *N. Ann. Chim. Phys.* 57, 356; *Lieb. Kopp* 1859, 368.

Wird durch Einwirkung von Wasserstoff auf wässrige Parabansäure gebildet. $2C^6N^2H^2O^6 + 2H = C^{12}N^4H^4O^{10} + 2HO$. Also wie Alloxantin aus Alloxan.

Man übergiesst Parabansäure mit verdünnter Schwefelsäure und stellt Zink ein, worauf sich Oxalantin-Zink als weisses Krystallpulver abscheidet. Dasselbe in kochendem Wasser vertheilt und anhaltend mit Hydrothion behandelt, scheidet Schwefelzink ab, nach dessen Entfernung das Filtrat Krystalle von Oxalantin liefert. In der Mutterlauge bleibt Oxalsäure.

Kleine weisse harte Krystalle von schwach saurer Reaction. — Verliert nach dem Trocknen bei 100° bei 150° 3,5 Proc. an Gewicht und röthet sich dabei durch anfangende Zersetzung.

	Bei 100°.		LIMPRICHT. Mittel.
12 C	72	31,30	31,00
4 N	56	24,35	24,60
6 H	6	2,61	2,65
12 O	96	41,74	41,75
$C^{12}N^4H^4O^{10} + 2Aq$	230	100,00	100,00

Wird durch Kochen mit *Bleisuperoxyd* oder mit *Salpetersäure* nicht verändert. — Die wässrige Lösung verändert sich nicht beim Erhitzen mit *Quecksilberoxyd* oder *Silbersalpeter*, aber scheidet nach Zusatz von Ammoniak sogleich Metall aus. — Löst sich leicht in *Ammoniak*, *reinen* und *kohlensauren Alkalien*, nach LIMPRICHT wahrscheinlich unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von oxalursaurem Salz. Vielleicht so: $C^{12}N^4H^4O^{10} + 2HO = C^6N^2H^4O^6$ (Allanturs.) + $C^6N^2H^2O^6$ (Parabans.); letztere Säure würde dann Oxalursäure liefern. Kr.

Löst sich schwierig in *Wasser*, nicht in *Weingeist* und *Aether*.

Es geht mir nach Abdruck von Bogen 41 von BAEYER folgende Mittheilung zu: Leucotursäure (*Suppl.* 656) ist einerlei mit Oxalantin. Sie wird nach SCHLIEPER durch freiwillige Zersetzung von Murexid neben oxalursaurem Ammoniak reichlich erhalten. — Sie zerfällt beim Erhitzen ihrer alkalischen Lösung in Oxalursäure und eine unkrystallisirbare Säure, welche Allantursäure zu sein scheint. BAEYER.

* Hydantoïn (V, 142).



$C^6N^2H^4O^4$.

BAEYER. *Ann. Pharm.* 117, 178; 119, 126; 130, 158; 136, 276.

Glycolylharnstoff = $C^4H^2O^2,C^2N^2H^2O^2$.

Bildung. 1. Der durch Einwirkung von Harnstoff auf gebromtes Bromacetyl (*Suppl.* 339) entstehende Bromacetylharnstoff wird durch weingeistiges Ammoniak entweder unter Austritt von Hydrobrom in Hydantoïn [$C^6N^2BrH^5O^4$ (Bromacetylharnstoff) = $C^6N^2H^4O^4 + HBr$], oder unter Zutritt von Wasser und Austritt von Hydrobrom in Hydantoïnsäure verwandelt. — 2. Glycoluril zerfällt beim Kochen mit Säuren in Hydantoïn und Harnstoff. $C^8N^4H^6O^4 + 2HO = C^6N^2H^4O^4 + C^2N^2H^4O^2$. — 3. Allantoïn spaltet sich beim Erhitzen mit Hydriodsäure in Hydantoïn und Harnstoff. $C^8N^4H^6O^6 + 2HJ = C^6N^2H^4O^4 + C^2N^2H^4O^2 + 2J$. — 4. Beim Erhitzen von Alloxansäure für sich oder mit Hydriodsäure werden Hydantoïn (und Allantursäure) erhalten. $C^8N^2H^4O^8 + 2HJ = C^6N^2H^4O^4 + 2CO^2 + 2HO + 2J$.

Darstellung. 1. Man erhitzt Bromacetylharnstoff mit überschüssigem Ammoniakweingeist mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade bis zur Lösung, verdunstet, wäscht den Rückstand zur Beseitigung von Hydrobrom-Ammoniak mit kaltem Wasser, kocht die gelben Krystalle mit Wasser und Bleioxydhydrat, bis die Flüssigkeit farblos geworden, behandelt mit Hydrothion und engt zum Krystallisiren ein. — 2. Aus Allantoïn (oder Alloxansäure). Man erwärmt Allantoïn mit überschüssigem conc. Hydriod im Wasserbade, verdünnt, leitet Hydrothion ein, entfernt die gebildete Hydriodsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, engt ein und reinigt die aus der syrupdicken Lösung anschiessenden Krystalle nach 1. In der Mutterlauge bleiben Harnstoff und Allantursäure.

Eigenschaften. Farblose zusammengewachsene Spiesse. Süss. Neutral, schmilzt bei etwa 206° zur farblosen Flüssigkeit, welche bei 157° krystallisch erstarrt.

	Krystalle.		BAEYER. Aus Allantoïn.	BAEYER. Aus Glycoluril.
6 C	36	36	36,13	36,37
2 N	28	28	27,95	
4 H	4	4	4,20	4,37
4 O	32	32	31,72	
$C^6N^2H^4O^4$	100	100	100,00	

Verdampft beim *Erhitzen* über den Schmelzpunkt unter Entwicklung dicker nach Blausäure riechender Dämpfe, bei Unterbrechung weist sich der Rest als unverändertes Hydantoïn aus. — Wird durch conc. *Salpetersäure* zum sauren Syrup, vielleicht von Allantursäure. — Kochendes *Barytwasser* erzeugt Hydantoïnsäure. — Wird durch *Salzsäure* und *Ammoniak* nicht verändert.

Löst sich in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*, durch *Bleiessig* nicht fällbar. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt nach Zusatz von Ammoniak weissen Niederschlag mit 47,6 Proc. Silber, also $C^6N^2H^3AgO^4 + 2Aq$ (Rechn. = 48 Proc. Ag), aus welchem Salzsäure wieder Hydantoïn scheidet.

* Hydantoïnsäure (V, 142).



$$C^6N^2H^6O^6 = C^6N^2H^6O^2,O^4.$$

BAEYER. *Ann. Pharm.* 117, 178; 130, 158; 136, 276.
RHEINECK. *Ann. Pharm.* 134, 219; vorl. Mitth. *Ann. Pharm.* 131, 119.
HEINTZ. *Ann. Pharm.* 133, 70; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 151; *Lieb. Kopp* 1865, 359.
G. HERZOG. *Ann. Pharm.* 136, 278; *Lieb. Kopp* 1865, 357.

Glycolursäure. RHEINECK. *Glycolyluraminsäure.* BAEYER. — Verschieden von SCHLIEPER's Hydantoïnsäure (V, 377), einer nicht wieder untersuchten Säure.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit wässrigem Ammoniak, wo wenig Hydantoïn entsteht. Vergl. *Suppl.* 657. BAEYER. — 2. Beim Erhitzen von Glycin mit wenig überschüssigem Harnstoff auf 120 bis 125°. $C^4NH^5O^4 + C^2N^2H^4O^2 = C^6N^2H^6O^6 + NH^3$. HEINTZ. — 3. Beim Kochen von Hydantoïn mit Barytwasser unter

Aufnahme von 2 At. Wasser. BAEYER. — 4. In gleicher Weise, aber unter Austritt von Harnstoff, aus Glycoluril. $C^8N^4H^6O^4 + 4HO = C^6N^2H^6O^6 + C^2N^2H^4O^2$. RHEINECK. — 5. Beim Kochen von Allantoïn mit Barytwasser. $2(C^8N^4H^6O^6) + 14HO = C^6N^2H^6O^6 + 6NH^3 + C^4H^2O^8 + 6CO$. BAEYER. S. d. Nähere beim Allantoïn.

Man kocht Hydantoïn anhaltend mit Barytwasser, entfernt den überschüssigen Baryt, verdunstet zum Syrup und vermischt mit Weingeist, welcher das Barytsalz in Flocken oder als weiche Masse ausfällt. Dieselbe erstarrt beim Zerrühren mit Weingeist, sie liefert durch Zerlegen ihrer wässrigen Lösung mit der richtigen Menge Schwefelsäure wässrige Hydantoïnsäure, welche, falls sie gefärbt krystallisirt, mit Thierkohle zu reinigen ist. HERZOG.

Eigenschaften. Farblose durchsichtige, bis zu 1/2 Zoll lange rhombische Säulen mit 4-flächiger Zuspitzung. Zwei- und eingliedrig. S. RAMMELSBERG's Messungen (*Ann. Pharm.* 136, 280). Schmeckt angenehm sauer. Verliert bei 110° kein Wasser. HERZOG. RHEINECK.

	Krystalle.		RHEINECK. Mittel.	HERZOG. Mittel.
6 C	36	30,50	31,27	30,43
2 N	28	23,73	24,02	23,51
6 H	6	5,09	5,32	5,22
6 O	48	40,68	39,39	40,84
$C^6N^2H^6O^6$	118	100,00	100,00	100,00

RHEINECK's Säure hielt noch Hydantoïn, da er nicht lange genug mit Barytwasser kochte. BAEYER.

Hydantoïnsäure löst sich in *Wasser*. Sie ist *einbasisch*, treibt aus den kohlensauren Alkalien Kohlensäure aus, neutralisirt die Alkalien und bildet in Wasser meist lösliche, in Weingeist unlösliche Salze. RHEINECK. HERZOG.

Hydantoïnsaures Ammoniak. — Krystallisirt beim Verdunsten ammoniakalischer Säure in grossen augitartigen Krystallen, welche neben Vitriolöl undurchsichtig weiss werden und Ammoniak verlieren. HERZOG.

1/2 Tag neben Vitriolöl.			HERZOG.
6 C	36	23,53	23,37
3 N	42	27,45	27,19
11 H	11	7,19	7,23
8 O	64	41,83	42,21
$C^6N^2H^5(NH^4)O^6 + 2Aq$	153	100,00	100,00

RHEINECK fand 26,62 Proc. C, 6,83 H in einem unverwitterten Salz (Rechn. für $C^6N^2H^5(NH^4)O^6$ = 26,66 Proc. C, 6,66 H), aber HERZOG vermochte ein solches (wasserfreies) Salz nicht zu erhalten.

Hydantoïnsaures Kali. — Aus der Säure und kohlensaurem Kali. Aus der zum dünnen Syrup eingeengten Lösung scheiden sich grosse rhombische Säulen. RHEINECK.

		Krystalle.		Rheineck.	Herzog.
6	C	36	23,06	23,01	23,02
2	N	28	17,94		
5	H	5	3,20	4,09	3,47
	K	39,1	25,05		24,94
6	O	48	30,75		
$C^6N^2H^5KO^6$		156,1	100,00		

Hydantoïnsaures Natron. — Weisse seidenglänzende, sehr leicht lösliche Nadeln, welche bei 130° kein Wasser abgeben. Herzog.

		Neben Vitriolöl.		Herzog. Mittel.
6	C	36	22,79	23,06
2	N	28	17,72	
7	H	7	4,43	4,38
	Na	23	14,55	14,29
8	O	64	40,51	
$C^6N^2H^5NaO^6 + 2Aq$		158	100,00	

Hydantoïnsaurer Baryt. — Krystallisirt nicht aus wässriger Lösung, aber wird aus derselben durch Weingeist in Flocken, bei Verdünnung als zähe Masse gefällt, welche beim Reiben hart und zerreiblich wird. Baeyer. Heintz.

		Bei 140°.		Heintz.
6	C	36	19,40	20,04
2	N	28	15,09	14,63
5	H	5	2,70	2,96
	Ba	68,5	36,93	35,11
6	O	48	25,88	27,26
$C^6N^2H^5BaO^6$		185,5	100,00	100,00

Das *Kalksalz* ist eine weisse, undeutlich krystallische Masse, Rheineck, das *Magnesiasalz* ein amorphes Gummi, sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich; das *Manganoxydulsalz* ein farbloses Gummi. Herzog. Die löslichen hydantoïnsauren Salze fällen *Zinksalze* nicht. Rheineck.

Hydantoïnsaures Bleioxyd. — Durch Kochen von wässriger Hydantoïnsäure mit überschüssigem kohlensauren Bleioxyd und Verdunsten neben Vitriolöl werden weisse, aus Nadeln gebildete Warzen erhalten, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. Reagirt sauer. Herzog. Aus der wässrigen Lösung fällt Ammoniak ein basisches Salz. Rheineck. — Verliert bei 120° 3,79 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 3,91 Proc. HO). Herzog.

				Herzog. Mittel.
6	C	36	16,33	17,23
2	N	28	12,70	
5	H	5	2,27	2,67
	Pb	103,5	46,94	45,96
6	O	48	21,77	
$C^6N^2H^5PbO^6$		220,5	100,00	

Das *Kupferoxydsalz* ist ein hellgrünes Gummi, aus dessen Lösung Ammoniak basische Flocken fällt; das *Quecksilberoxydulsalz* ist als Pulver, das *Oxydsalz* als Gallerte fällbar.

Hydantoïnsaures Silberoxyd. — Silberoxyd löst sich in wässriger Hydantoïnsäure zur alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus welcher sich feine perlglänzende Blätter und weisse Warzen scheiden, auch durch Fällung zu erhalten. Rheineck. Schwärzt sich sehr leicht am Lichte. Herzog.

	Bei 110°.		Rheineck.
6 C	36	15,55	15,59
2 N	28	12,44	12,10
5 H	5	2,22	2,28
Ag	108	48,00	48,13
6 O	48	22,79	21,90
$C^6N^2H^5AgO^6$	225	100,00	100,00

Die Säure löst sich nicht in *Weingeist.*

* Aethylhydantoïn (V, 142).



$$C^{10}N^2H^8O^4 = C^6N^2H^3(C^4H^5)O^4.$$

Heintz. *Ann. Pharm.* 133, 65; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 151; *Lieb. Kopp* 1865, 359.

Aethylglycolylharnstoff oder *Aethyloxäthylenharnstoff.*

Bildet sich beim Erhitzen von Harnstoff mit Aethylglycin (*Suppl.* 360 und unten) auf 120 bis 125° unter Austritt von Ammoniak und Wasser ($C^4NH^4(C^4H^5)O^4 + C^2N^2H^4O^2 = C^{10}N^2H^8O^4 + NH^3 + 2HO$) und wird dem Product mit absolutem Weingeist entzogen.

Grosse rhombische Säulen, welche als Tafeln erscheinen. Schmilzt unter 100° zur farblosen Flüssigkeit, welche langsam krystallisch erstarrt; verdampft langsam bei 100° und sublimirt als weisser Anflug. Neutral.

			Heintz.
10 C	60	46,87	46,45
2 N	28	21,88	21,36
8 H	8	6,25	6,45
4 O	32	25,00	25,74
$C^{10}N^2H^8O^4$	128	100,00	100,00

Zersetzt sich bei stärkerem *Erhitzen* unter Aufkochen, ohne Ammoniak zu entwickeln und lässt schwarzen Rückstand.

Löst sich sehr leicht in *Wasser.* Vereinigt sich nicht mit *Säuren,* nicht mit *Baryt* oder *Kupferoxyd.* — Löst sich in *Weingeist,* weniger in *Aether.*

* Tribromacetylharnstoff (V, 142).



$C^6N^2Br^3H^3O^4$.

Baeyer. *Ann. Pharm.* 130, 149; *Lieb. Kopp* 1864, 635.

Bildung. Aus Bibrombarbitursäure: a. beim Einwirken von nicht überschüssigem Barytwasser oder Alkali neben monobrombarbitursaurem Baryt. $2C^8N^2Br^2H^2O^6 + 2HO = C^8N^2BrH^3O^6$ (Monobrombarbitursäure) $+ C^6N^2Br^3H^3O^4 + 2CO^2$; — b. beim Einwirken von Brom. $C^8N^2Br^2H^2O^6 + 2HO + 2Br = C^6N^2Br^3H^3O^4 + HBr + 2CO^2$.

Man lässt gesättigte wässrige Bibrombarbitursäure mit Brom stehen, wo sich unter Kohlensäureentwicklung in der Ruhe und rascher beim Schütteln Nadeln von Tribromacetylharnstoff abscheiden, welche bei überschüssigem Brom roth gefärbt sind und dann an feuchter Luft durch Verlust von Brom weiss werden. Sie sind aus Weingeist umzukrystallisiren.

Zolllange farblose Nadeln, bei Darstellung mit Barytwasser Blätter. Schmilzt bei 148° zur farblosen Flüssigkeit, welche bei 123° krystallisch erstarrt. Der Staub wirkt reizend.

	Nadeln.		Baeyer. Mittel.
6 C	36	10,62	10,78
2 N	28	8,26	8,17
3 Br	240	70,79	71,06
3 H	3	0,89	1,05
4 O	32	9,44	8,94
$C^6N^2Br^3H^3O^4$	339	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Lässt beim *Erwärmen* über den Schmelzpunkt krystallisch erstarrendes Oel, wohl Tribromacetamid übergehen, und lässt Cyanursäure zurück. $C^6N^2Br^3H^3O^4 = C^4NBr^3H^3O^2 + C^2NHO^2$. — 2. Zerfällt beim Kochen mit *Wasser*, wässrigen reinen oder essigsauren *Alkalien* in Bromoform, Kohlensäure und Harnstoff. $C^6N^2Br^3H^3O^4 + 2HO = C^2HBr^3 + 2CO^2 + C^2N^2H^4O^2$. Aus der Lösung in Barytwasser scheiden Säuren anfangs unveränderten Tribromacetylharnstoff, nicht mehr nach einigem Stehen, wo dann die Lösung beim Verdunsten im Vacuum ein amorphes Barytsalz lässt, welches beim Erhitzen mit Wasser sich wie Tribromacetylharnstoff zersetzt. — 3. Wird durch *Hydriod* unter Ausscheidung von etwas Iod wenig angegriffen. — 4. Die Lösung in *Ammoniakwasser* trübt sich beim Stehen oder Kochen durch Abscheidung von Bromoform und lässt beim Verdunsten Isobiuret $= C^4N^3H^5O^4$, neben Harnstoff. Bildung von Isobiuret: $C^6N^3Br^3H^3O^4 + C^4N^3H^5O^4 + C^2HBr^3$. Der Harnstoff wird hier, wie durch Wasser (2) erzeugt; Triäthylamin wirkt wie Wasser. — 5. Wird durch *Hydrothion* nicht verändert, durch *Hydrothion-Ammoniak* unter Entwicklung von Hydrothion, Bildung von Schwefel und Hydrobrom-Ammoniak zerlegt.

Löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in kochendem *Wasser*, leicht in heissem *Weingeist.*

Stickstoffkern $C^6N^3H^3$.

Cyanursäure (V, 142).



$C^6N^3H^3,O^6$.

Bildung. Zu 2. Beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff auf 150°; PELOUZE's so erhaltene eigenthümliche Säure (IV, 296) ist Cyanursäure. WIEDEMANN (*Pogg*. 74, 67; *Ann. Pharm*. 68, 323). — Beim Erhitzen von kieselflusssaurem Harnstoff, W. KNOP (*Chem. Centr*. 1858, 405); von Isobiuret, Acetylharnstoff oder Tribromacetyl-Harnstoff. BAEYER (*Ann. Pharm*. 130, 151).

7. Beim Erhitzen von Xanthogenamid (*Suppl*. 376) auf 175° verflüchtigen sich Mercaptan und Cyansäure, während Cyanursäure bleibt. DEBUS (*Ann. Pharm*. 72, 20). — 8. Beim Erwärmen von Biuret (*Suppl*. 386) mit conc. Salpetersäure neben salpetersaurem Harnstoff, beim Vermischen von wässrigem Biuret mit Ammoniak. FINCKH. (*Ann. Pharm*. 124, 331). S. auch cyanurs. Harnstoff. — 9. Erwärmt man Cyamelid mit Vitriolöl bis zur beginnenden Kohlensäureentwicklung und verdünnt mit Wasser, so krystallisirt nach längerem Stehen wasserfreie Cyanursäure. WELTZIEN (*Ann. Pharm*. 132, 222). — 10. Aus Cyamelursäure beim Erhitzen für sich oder mit Salpetersäure. HENNEBERG. — 11. Aus Mellonkalium beim Kochen mit Salzsäure, oder mit Kalilauge, im letzteren Falle aus der zuvor entstandenen Melanurensäure. LIEBIG.

Gefärbte Cyanursäure lässt sich durch Behandeln ihrer alkalischen Lösung mit mangansaurem Kali entfärben. GÖSSMANN (*Ann. Pharm*. 99, 375).

Ueber Krystallform der (wasserfreien) Cyanursäure s. VOIT (*Ann. Pharm*. 132, 223), der gewässerten s. SCHABUS (*Bestimmungen* ectr. 142; *Lieb. Kopp* 1854, 375), KEFERSTEIN (*Pogg*. 99, 275; *Lieb. Kopp* 1856, 436).

Ueber den Destillationspunkt erhitzt, lässt Cyanursäure einen gelben Rückstand, welcher zuletzt in Cyan und Stickgas aufgeht. LIEBIG (*Ann. Pharm*. 95, 268). — Bei der Electrolyse des Kalisalzes werden Kohlensäure, Ammoniak und Kalihydrat gebildet. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm*. 44, 100; *Lieb. Kopp* 1863, 306). — Beim Erhitzen mit 6 Th. Fünffach-Chlorphosphor entstehen Chlorphosphorsäure, Salzsäure und fixes Chlorcyan. BEILSTEIN (*Ann. Pharm*. 116, 357). S. dagegen SCHIFF (*Ann. Pharm*. 106, 118).

Cyanursaures Kupferoxyd-Ammoniak. — Wird aus warmer wässriger Cyanursäure durch ammoniakalische Kupferoxydlösung in braunen glänzenden Blättern gefällt. WIEDEMANN (*Ann. Pharm*. 68, 324).

			WIEDEMANN. Mittel.
6 C	36	20,37	20,15
4 N	56	31,69	32,03
5 H	5	2,83	3,18
5 O	40	22,55	22,17
CuO	40	22,56	22,47
$C^6N^3H(NH^4)CuO^6$	177	100,00	100,00

Cyanursaurer Harnstoff (V, 152). — Aus Cyanursäure und Harnstoff erhielt WIEDEMANN (*Ann. Pharm.* 68, 326) zerbrechliche Nadeln. — Bildet sich neben anderen Producten und in kleiner Menge beim Erhitzen von Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure (*Suppl.* 42) WELTZIEN. Leitet man über Biuret (*Suppl.* 386) bei 160 bis 170° trocknes Salzsäuregas, so zerfällt es einem Theil nach in Guanidin und Kohlensäure, zum anderen Theil in Ammoniak und cyanursauren Harnstoff. FINCKH. Wird neben Biuret beim Einleiten von Cyansäuregas in geschmolzenen Harnstoff erhalten. FINCKH. — Kleine sehr unebene durchsichtige silberglänzende Säulen und Nadeln. WELTZIEN. Nach VOIT (*Ann. Pharm.* 132, 221) 2- und 1-gliedrig. Luftbeständig. Scheidet mit Säuren Cyanursäure ab. Löst sich leichter als Cyanursäure in Wasser. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 107, 219 und 132, 219). Bildet mit Kupfervitriol und Kali eine violettrothe Flüssigkeit, welche beim Kochen einen braunen Niederschlag absetzt. FINCKH.

			WELTZIEN.	FINCKH. Mittel.
8 C	48	25,39	25,86	25,67
5 N	70	37,03	36,92	37,07
7 H	7	3,70	3,81	3,91
8 O	64	33,88	33,41	33,35
$C^6N^3H^3O^6,C^2N^2H^4O^2$	189	100,00	100,00	100,00



Gepaarte Verbindungen der Cyanursäure.

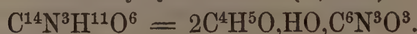
Drittel-Cyanurformester (V, 152).

$C^{12}N^3H^9O^6 = 3C^2H^3O,C^6N^3O^3$.

WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 61.

Im zugeschmolzenen Rohr befindlicher Cyansäureformester verwandelt sich in einigen Stunden bis Wochen in Cyanurformester. — Farblose matte Säulen, welche bei 175 bis 176° schmelzen, bei 274° sieden, sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser und leicht in Weingeist lösen. Wird durch schmelzendes Kalihydrat in Kohlensäure und Methylamin zerlegt.

			WURTZ. Mittel.
12 C	72	42,10	42,12
3 N	42	24,56	24,75
9 H	9	5,26	5,53
6 O	48	28,08	27,60
$3C^2H^3O,C^6N^3O^3$	171	100,00	100,00



* Biaethylcyanursäure (V, 152).

$C^{14}N^3H^{11}O^6 = 2C^4H^5O,HO,C^6N^3O^3$.

LIMPRICHT. *Ann. Pharm.* 74, 208. — u. HABICH. 109, 101.

Bildung. Neben Drittelcyanurvinester beim Destilliren von cyanursaurem mit weinschwefelsaurem Kali, beim Erhitzen von halb-

cyanursaurem Silberoxyd mit Iodvinafer. Habich u. Limpricht. — Beim Erhitzen von Aethylharnstoff. $3(C^6N^2H^8O^2) = C^{14}N^3H^{11}O^6 + 2NH^3 + C^4NH^7$. Ad. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 120).

Verdunstet man die bei Darstellung von Cyanurvinester erhaltenen Mutterlaugen, kocht den Rückstand mit Barytwasser, so lange noch flüchtige Basen entweichen, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und verdunstet das Filtrat, so scheidet sich anfangs das Oel $C^{16}N^3H^{17}O^4$ (S. Cyanurvinester) ab, dann erscheinen Krystallrinden, wohl von biäthylcyanursaurem Baryt. Letztere werden mit kaltem Weingeist gewaschen und durch heisse wässrige Schwefelsäure zerlegt, wo aus dem Filtrat die Säure krystallisirt.

Eigenschaften. Durchsichtige harte sechsseitige Säulen mit rhomboëdrischer Zuspitzung, dem 3- und 1-axigen System angehörend, aus Weingeist krystallisiren bei langsamem Verdunsten stumpfe Rhomboëder. Schmilzt bei 173°, verdampft unzersetzt.

	Krystalle.		Habich u. Limpricht. Mittel.
14 C	84	45,40	45,1
3 N	42	22,70	
11 H	11	5,94	6,2
6 O	48	25,96	
$C^6N^3H(2C^4H^5)O^6$	185	100,00	

Wird durch kochende Kalilauge nicht merklich angegriffen, durch Barytwasser erst über 100° in Kohlensäure und Aethylamin theilweis zerlegt.

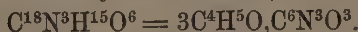
Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem *Wasser*. Krystallisirt unverändert aus den Lösungen in warmem wässrigen *Ammoniak*, *Kali* oder *Baryt* und verschluckt auch warm kein Ammoniakgas. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt *essigsaures Kupferoxyd* rosarothen, bald krystallisch werdenden Niederschlag, dessen Lösung in mehr Ammoniakwasser lange blaue Nadeln absetzt. Auch *Bleizucker* und *salpetersaures Quecksilberoxydul* fällen aus ammoniakalischer Biäthylcyanursäure krystallische Niederschläge.

Silbersalz. — Aus heisser ammoniakalischer Biäthylcyanursäure scheidet Silbersalpeter beim Erkalten Nadeln, aus kochendem Wasser umzukrystallisiren.

			Habich u. Limpricht. Mittel.
14 C	84	28,76	28,4
3 N	42	14,38	13,6
10 H	10	3,42	3,6
6 O	48	16,44	17,8
Ag	108	37,00	36,6
$C^6N^3Ag(2C^4H^5)O^6$	292	100,00	100,0

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Drittel-Cyanurvinester (V, 152).



$C^{18}N^3H^{15}O^6 = 3C^4H^5O,C^6N^3O^3$.

Limpricht. *Ann. Pharm.* 74, 208; *Compt. chim.* 1850, 307; *Lieb. Kopp* 1850, 351. — u. Habich. *Ann. Pharm.* 105, 395; *Répert. chim. pure* 1, 216; Ausführl. *Ann. Pharm.* 109, 101; *Lieb. Kopp* 1858, 237.

WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 57; *Lieb. Kopp* 1854, 567.
A. W. HOFMANN. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 11, 281; *Compt. rend.* 52, 1289; *Chem. Centr.* 1861, 658; *Lieb. Kopp* 1861, 515.

Auch durch Erhitzen von cyanursaurem Silberoxyd mit Iodvinafer zu erhalten. HABICH u. LIMPRICHT. Salzsaurer und Hydrobrom-Cyansäurevinester (*Suppl.* 257) zerfallen im zugeschmolzenen Rohr bei 100° in Säure und Cyanurvinester. H. GAL (*Compt. rend.* 61, 527; *Ann. Pharm.* 137, 127).

Eigenschaften. Scheidet sich aus kochendem Wasser beim Erkalten in kleinen sehr scharfen Krystallen, aus verdünntem Weingeist in langen Nadeln. HABICH u. LIMPRICHT. Zwei- und zweigliedrige Säulen. S. RAMMELSBERG (*Neueste Forschungen* 1857, 207; *Lieb. Kopp* 1857, 273), DAUBER (*Ann. Pharm.* 109, 102). — Schmilzt bei 95°, siedet bei 253°. WURTZ. Geht reichlich mit Wasserdämpfen über. HABICH u. LIMPRICHT. Neutral.

			WURTZ. Mittel.	HABICH u. LIMPRICHT. Mittel.
18 C	108	50,70	50,54	50,7
3 N	42	19,72	20,03	19,7
15 H	15	7,04	7,04	7,4
6 O	48	22,54	22,39	22,2
$3C^4H^5O,C^6N^3O^3$	213	100,00	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Wird durch trocknes *Chlor* erst bei 150° unter Bildung von Quadrichlorcyanurvinester zersetzt. HABICH u. LIMPRICHT. — 2. Wird nicht zersetzt durch Erhitzen mit *Fünffach-Chlorphosphor*, nicht durch Kochen mit conc. *Salpetersäure* oder Einleiten von Salpetergas in die salpetersaure Lösung, HABICH u. LIMPRICHT, nicht durch *Ammoniakwasser*, aus welchem er nach dem Erhitzen unverändert krystallisirt. WURTZ. — 3. Kochende *Kalilauge* oder schmelzendes Kalihydrat zerlegen den Ester in Aethylamin und Kohlensäure. WURTZ. $C^{18}N^3H^{15}O^6 + 6HO = 3C^4NH^7 + 6CO^2$. Hier und besonders beim Kochen mit Barytwasser bildet sich als Zwischenproduct ein *Oel* = $C^{16}N^3H^{17}O^4$, nach der Gleichung: $C^{18}N^3H^{15}O^6 + 2HO = C^{16}N^3H^{17}O^4 + 2CO^2$. HABICH u. LIMPRICHT.

Erwärmt man Cyanurvinester mit Barytwasser, so lange noch kohlensaurer Baryt gefällt wird, leitet Kohlensäure ein und verdunstet das Filtrat, so bleibt das Oel als neutrale farblose dickflüssige Masse, schwierig in Wasser, aber in Weingeist und Aether löslich, beim Erwärmen etwas flüchtig, aber meist zu Cyansäurevinester und Biäthylharnstoff zerfallend. $C^{16}N^3H^{17}O^4 = C^4H^5O,C^2NO + C^{10}N^2H^{12}O^2$. HABICH u. LIMPRICHT.

4. Bei der trocknen Destillation von Cyanurvinester mit *Aethernatron* entweicht viel Vinegas und geht eine stark alkalische Flüssigkeit über, welche Weingeist, Aethylamin, Limpricht's Oel und *Triäthylcarbotriamin* hält. Letzteres, im freien Zustande $C^{14}N^3H^{17}$, 2HO, in den schön krystallisirenden Verbindungen mit Hydriod, Hydrochlor und Chlorgold oder Chlorplatin = $C^{14}N^3H^{17}$, kocht bei starker Hitze, wobei es theilweis in Aethylamin und Biäthylharnstoff

zerfällt. Es ist durch Einwirkung von (beim Erhitzen von Aethernatron entstandenem) Natronhydrat auf Cyanurvinester gebildet ($C^{18}N^3H^{15}O^6 + 4NaHO^2 = C^{14}N^3H^{19}O^2 + 4NaO,CO^2$), und bildet wie Limpricht's Oel ein Zwischenproduct zwischen Cyanurvinester und Aethylamin, welches sich vom Oel, wie dieses vom Cyanurvinester ableitet. Hofmann.

Cyanurvinester löst sich etwas in kochendem *Wasser*, leicht in wässrigen *Säuren* und in *Weingeist*, durch Wasser fällbar.

* Quadrichlorcyanurvinester (V, 152).

Habich u. Limpricht. *Ann. Pharm.* 109, 109.

Vierfach-gechlorter Cyanuräther.

Leitet man Chlor über auf 150° erhitzten Cyanurvinester, so wird unter Freiwerden von Salzsäure eine gelbe zähe Masse gebildet, welche man durch wiederholtes Fällen ihrer weingeistigen Lösung mit Wasser reinigt und neben Vitriolöl trocknet. Es ist eine harte durchsichtige, selten krystallische Masse, welche beim Erwärmen zähe, dünnflüssig wird und sich dann zersetzt. Weingeistiges Kali zerlegt sie unter Bildung von Chlorkalium, kohlensaurem Kali und einer durch Wasser fällbaren zähen Masse b, welche wie die ausgetretenen Mengen von Chlor und Kohlensäure zeigen, nach der Gleichung $C^{18}N^3H^{11}Cl^4O^6 + 4HO = C^{16}N^3Cl^2H^{11}O^4 + 2KCl + 2KO,CO^2$ erzeugt ist.

	Vinester:		Habich u. Limpricht.		Verbind. b.		Habich u. Limpricht.
18 C	108	30,8	31,2	16 C	96	38,1	38,9
3 N	42	11,9		3 N	42	16,6	
4 Cl	142	40,4	39,8	2 Cl	71	28,2	28,9
11 H	11	3,1	3,4	11 H	11	4,4	5,4
6 O	48	13,8		4 O	32	12,7	
$C^{18}N^3Cl^4H^{11}O^6$	351	100,0		$C^{16}N^3Cl^2H^{11}O^4$	252	100,0	

* Cyanätholin (V, 152).



$$C^6NH^5O^2 = C^4H^5O,CyO.$$

S. Cloëz. *Compt. rend.* 44, 482; *Ann. Pharm.* 102, 354; *Lieb. Kopp* 1857, 386.
Gal. *Compt. rend.* 61, 527; *Ann. Pharm.* 137, 128; *Lieb. Kopp* 1865, 474.

Cyansäurevinester.

Man leitet in weingeistiges Aethernatron Chlorcyangas, scheidet das niederfallende Kochsalz, destillirt den überschüssigen Weingeist und überschüssiges Chlorcyan ab und wäscht den rückbleibenden Syrup mit Wasser. Cloëz.

Dickflüssig, von 1,1271 spec. Gew. bei 15°. Riecht schwach, schmeckt bitter und nachhaltig unangenehm. Cloëz.

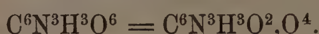
Verkohlt beim *Erhitzen*, wobei ein flüssiges Destillat erhalten wird. — Die salpetersaure Lösung entwickelt beim Einleiten von *Stickoxydgas* Stickgas und bildet Krystalle. Cloëz. — Wird durch *Kalilauge* in Weingeist und cyansaures Kali, welches sofort zu cyanursaurem Kali wird, zerlegt. Gal. — Verschluckt wasserfreie (*Hydrobromsäure* oder) *Salzsäure* und bildet eine dicke Flüssigkeit, welche am anderen Tage erstarrt, beim Erhitzen im Wasserbade Chlorvinafer ausgiebt und Cyanursäure lässt. Gal.

Löst sich nicht in *Wasser*, in verdünnten *Säuren* zu krystallisirbaren Salzen. Das schwefelsaure Salz bildet kleine Säulen, das salpetersaure bildet mit Silbersalpeter grosse Krystalle eines Doppelsalzes; das salzsaure Salz bildet mit Chlorplatin ein gelbes Doppelsalz. Cloëz.

Mit der Cyanursäure metamere Verbindungen.

Cyamelid (V, 154). — Wird aus seiner Lösung in kaltem Vitriolöl durch Wasser unverändert gefällt, aber erhitzt man bis zur beginnenden Kohlensäureentwicklung und verdünnt mit Wasser, so krystallisirt nach längerem Stehen wasserfreie Cyanursäure. Weltzien (*Ann. Pharm.* 132, 222).

* Fulminursäure (V, 154).



$$C^6N^3H^3O^6 = C^6N^3H^3O^2,O^4.$$

J. Liebig. *Compt. rend.* 41, 293; Ausführl.: *Ann. Pharm.* 95, 282; Ausz. *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 353; *Lieb. Kopp* 1855, 448.

L. Schischkoff. *Petersb. Acad. Bull.* 14, 97; *Ann. Pharm.* 97, 53; *Chem. Gaz.* 1855, 421 und 456; *Compt. rend.* 41, 528; *Lieb. Kopp* 1855, 452. — *Ann. Pharm.* 101, 213; *Compt. rend.* 44, 14; Ausführl.: *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 310; *Lieb. Kopp* 1857, 277. — *Par. Soc. Bull. 13. Juillet* 1860; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 104; *Lieb. Kopp* 1860, 241.

A. Kekulé. *Ann. Pharm.* 105, 279; *Lieb. Kopp* 1857, 287.

Isocyanursäure. Von Liebig u. Schischkoff gleichzeitig entdeckt.

Bildung. Beim Kochen von Knallquecksilber mit wässrigen Chloralkalien, Salmiak oder Iodkalium. Liebig. Schischkoff. $2C^4N^2Hg^2O^4 + 2MCl + 2HO = C^6N^3H^2MO^6 + C^2NMO^2 + 2HgCl + 2HgO$. Schischkoff. — Beim Einwirken von wässrigem Schwefelbarium oder Hydrothion-Schwefelbarium auf Knallquecksilber, neben Schwefelcyanammonium und Kohlensäure. Kekulé.

Darstellung. Man übergiesst 60 bis 75 Gramm ausgewaschenes Knallquecksilber mit 700 bis 800 Cubicc. Wasser und 60 Cubicc. kalt gesättigtem wässrigen Salmiak, erhitzt im Sandbade zum Kochen und kocht, so lange die nach einigen Minuten beginnende Ausscheidung von gelbem krystallischen Quecksilberoxyd-Chloramidquecksilber (III, 545, D) noch zunimmt. Man entfernt vom Feuer, versetzt mit Ammoniakwasser, so lange noch weisses Chlorquecksilber-Amidquecksilber niederfällt, verdunstet das Filtrat zum Krystallisiren, reinigt die Krystalle durch Waschen mit Wasser und Weingeist und Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Hülfe von Thierkohle. Aus dem so erhaltenen Ammoniaksalz oder aus dem in gleicher Weise, aber unter Anwendung von Chlorkalium erhaltenen Kalisalz wird durch doppelte Zersetzung mit Bleiessig das basische Bleisalz, oder durch Fällen mit Silbersalpeter das Silbersalz erhalten, aus welchen Salzen man durch Hydrothion die Säure scheidet. Liebig. Schischkoff.

Eigenschaften. Der beim Verdunsten der wässrigen Säure bleibende Syrup erstarrt am warmen Orte zur undeutlich krystallischen Masse, welche sich an der Luft nicht verändert und deren gesättigte weingeistige Lösung nach Schischkoff kleine farblose Säulen abscheidet, frei von Krystallwasser. — Schmeckt und reagirt sauer.

	Bei 100°.		Liebig.	Schischkoff.
6 C	36	27,90	27,82	28,16
3 N	42	32,55		32,66
3 H	3	2,32	2,68	2,44
6 O	48	37,23		36,74
$C^6N^3H^3O^6$	129	100,00		100,00

Ueber die Constit. der Fulminursäure s. Kekulé (*Ann. Pharm.* 101, 211; 105, 279). Schischkoff (a. a. O).

Zersetzungen. 1. Die Säure zersetzt sich beim *Erhitzen* auf 145° und verpufft bei höherer Temperatur schwach. — 2. In Berührung mit *Zink* und *verdünnter Säure* absorbirt sie den freiwerdenden Wasserstoff. Schischkoff. — 3. *Vitriolöl* entwickelt ein entzündliches Gas von Cyangeruch, mit blauer Flamme brennend, welches essigsaures Eisenoxydul röthet, wohl Nitroacetonitril. — 4. *Salpeterschwefelsäure* bildet Kohlensäure, Ammoniak und Trinitroacetonitril (*Suppl.* 393). — 5. *Salpetrige Säure* bewirkt heftige Gasentwicklung und erzeugt eine stickstoffhaltige, nicht durch Kalksalze, aber durch Silbersalpeter fällbare Säure. Schischkoff. — 6. Beim Kochen mit *verdünnten Säuren* werden Ammoniak, Kohlensäure und ein braunes Product erzeugt. Liebig. Die Salze werden erst durch starke Salzsäure, dann unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure zerlegt, auch fällt nach nicht zu langer Einwirkung der Salzsäure Barytwasser weissen stickstoffhaltigen Niederschlag. Schischkoff. — 7. Wässriges fulminursaures Kali erwärmt sich beim Eintragen von *Brom*, lässt Kohlensäure entweichen und scheidet Oeltropfen aus, welche bei überschüssigem Brom flüssig bleiben, bei nicht überschüssigem nach dem Destilliren und Verdunsten Krystalle von Bibromnitroacetonitril (*Suppl.* 394) lassen. Kekulé. — 8. *Chlorkalk* bildet mit Fulminursäure Chlorpikrin. Schischkoff. — 9. Entwickelt beim Erhitzen mit *Aetzkali* oder *Baryt* viel Ammoniak und bildet kohlensaures Salz; löst man den bei Anwendung von Barytwasser entstehenden Niederschlag in Salpetersäure, so fällt Ammoniak ein Barytsalz, dem durch Salzsäure erzeugten gleichend. — 9. Die Säure wird durch *Hydrothion* oder durch *Hydrothion-Schwefelalkalien* nicht zersetzt. Schischkoff.

Die Säure löst sich leicht in *Wasser*, welche Lösung Nadelholz intensiv rosaroth färbt. — Sie treibt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure aus und bildet gut krystallisirbare Salze, $C^6N^3H^2MO^6$, welche nicht giftig wirken, sich mit Vitriolöl ohne Schwärzung zersetzen, beim Erhitzen verpuffen und beim Glühen mit Natronkalk nur $^2/_3$ ihres Stickstoffs als Ammoniak ausgeben. Schischkoff. Die Krystalle des Ammoniak-, Kali-, Strontian- und Barytsalzes sind 2- und 1-gliedrig, die beiden ersteren mit einander isomorph. S. Rammelsberg (*Die neuesten Forsch. in der krystallogr. Chemie,* Leipz. 1857; *Lieb. Kopp* 1857, 288), auch Gadolin (bei Schischkoff) (*Ann. Pharm.* 97, 57). — Ueber optische Eigensch. d. Salze s. Rood (*Ann. Pharm.* 95, 291).

Fulminursaures Ammoniak. — Schöne blendendweisse stark lichtbrechende Krystalle; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung

werden feine Nadeln erhalten. Verändert sich nicht bei 150°, schmilzt bei stärkerem Erhitzen, schwärzt sich, entwickelt Blausäure, Ammoniak und Cyansäure, welche sich mit dem Ammoniak im oberen Theil des Rohrs zu Harnstoffkrystallen vereinigt. — Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Weingeist und Aether. Liebig.

	Krystalle.		Liebig.	Schischkoff.
6 C	36	24,66	24,69	24,57
4 N	56	38,35	37,58	37,80
6 H	6	4,10	4,29	4,05
6 O	48	32,89	33,44	33,58
$C^6N^3H^2(NH^4)O^6$	146	100,00	100,00	100,00

Fulminursaures Kali. — Farblose stark glänzende und lichtbrechende lange Säulen, welche sich bei 225° nicht verändern, bei stärkerem Erhitzen verglimmen, dabei Blausäure, Ammoniak, Kohlensäure und Stickgas ausgeben und Cyankalium lassen. Liebig. Im bedeckten Tiegel allmählich zum Rothglühen erhitzt, wird es zu weissem cyansauren Kali mit beigemengtem Cyankalium. Schischkoff. — Löst sich schwieriger als das Ammoniaksalz, Liebig, in 10 Th. kaltem Wasser, Schischkoff, leicht in heissem Wasser, nicht in Weingeist und Aether.

	Krystalle.		Liebig.	Schischkoff.
$C^6N^3H^2O^6$	128	76,55		
K	39,2	23,45	23,07	22,67
$C^6N^3H^2KO^6$	167,2	100,00		

Das *Natronsalz* bildet lange Säulen, leichter als das Kalisalz im Wasser und auch in Weingeist löslich. Schischkoff. — Das *Lithionsalz* löst sich in Wasser und Weingeist. Liebig.

Fulminursaurer Baryt. — Salzsaurer Baryt macht das warm gesättigte wässrige Ammoniak- oder Kalisalz nach einigen Minuten zum Brei von feinen kurzen Nadeln erstarren, welche sich in viel heissem Wasser lösen und daraus als farblose durchsichtige harte Säulen anschiessen. Verliert bei 150 bis 180° 2 At. Wasser. Liebig.

			Liebig.
6 C	36	16,79	16,36
3 N	42	19,58	19,42
2 H	2	1,86	2,17
5 O	40	21,45	21,45
BaO	76,6	31,93	32,08
2 HO	18	8,39	8,52
$C^6N^3H^2BaO^6 + 2Aq$	214,6	100,00	100,00

Das *Kalksalz* und das *Magnesiasalz* lösen sich in Wasser und Weingeist. Liebig. — Die fulminursauren Alkalien fällen *Kadmiumoxydsalze* nicht, sie scheiden beim Erwärmen mit essigsaurem Eisenoxydul hellgrüne Krystalle von *fulminursaurem Eisenoxydul* ab, ohne dass andere Zersetzung der Säure eintritt. Schischkoff.

Fulminursaures Bleioxyd. — Die durch neutrale Bleisalze nicht fällbaren fulminursauren Alkalien erzeugen mit Bleiessig weissen krystallischen Niederschlag, dessen Lösung in kochendem Wasser harte gelbe Krystalle mit 64 Proc. Bleioxyd absetzt. (Rechn. für $C^6N^3H^2PbO^6 + PbO = 65{,}08$ Proc. PbO). LIEBIG.

Fulminursaures Kupferoxyd-Ammoniak. — $C^6N^3H^2CuO^6,2NH^3$. Erhitzt man ein in überschüssigem Ammoniak gelöstes Kupferoxydsalz mit wässriger Fulminursäure zum Kochen und erkältet, so erscheinen glänzende dunkelblaue Säulen, welche sich nicht an der Luft oder bei 150° verändern und bei weiterem Erhitzen verpuffen. Löst sich kaum in Wasser, sehr wenig in Ammoniak. Hält 16,23 Proc. Kupfer (Rechn. = 16,32 Proc. Cu). SCHISCHKOFF.

Die fulminursauren Alkalien fällen *Quecksilberoxydul-* und *Oxydsalze* nicht; auch lösen die warme wässrige Säure wie das Kalisalz Quecksilberoxyd und scheiden beim Erkalten quecksilberhaltige käsartige Massen aus, welche (wenn mit fulminursaurem Kali erhalten) weder beim Kochen mit Kupfer, noch mit Jodkalium oder Aetzkali Quecksilber anzeigen. SCHISCHKOFF.

Fulminursaures Silberoxyd. — Scheidet sich beim Erkalten der heiss gemischten Lösungen von Silbersalpeter mit fulminursaurem Ammoniak in langen dünnen seidenglänzenden Nadeln aus, welche sich bei 150° und am Lichte nicht verändern. Löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser. LIEBIG. SCHISCHKOFF.

	Nadeln.		LIEBIG.	SCHISCHKOFF.
6 C	36	15,25	15,17	15,09
3 N	42	17,79	17,68	17,93
2 H	2	0,64	0,89	0,95
6 O	48	20,36	21,11	20,60
Ag	108	45,76	45,15	45,43
$C^6N^3H^2AgO^6$	236	100,00	100,00	100,00

Die Säure verbindet sich mit *Harnstoff* zu Krystallen. SCHISCHKOFF.

* Fulminurvinester (V, 154).

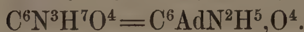
L. SCHISCHKOFF. *Ann. Pharm.* 97, 61.

Unter Weingeist befindliches fulminursaures Kali bildet beim Einleiten von nicht überschüssiger Salzsäure Chlorkalium und Fulminurvinester, welcher durch mehr Salzsäure in Krystalle verwandelt wird. Man destillirt den überschüssigen Weingeist ab und vermischt den Rückstand mit Wasser, wodurch der Ester als gewürzhaft riechendes Oel gefällt wird.

Nicht unzersetzt destillirbar, zerlegt sich mit kaltem weingeistigen Kali.

Einschaltung.

* Glycocyamin (V, 154).



$$C^6N^3H^7O^4 = C^6AdN^2H^5,O^4.$$

STRECKER. *Compt. rend.* 52, 1212; *Répert. Chim. pure* 3, 342; *Lieb. Kopp* 1861, 530.

Scheidet sich aus wässrigem, mit Ammoniak und Cyanamid versetzten Leimsüss beim Stehen in farblosen Krystallen. $C^4NH^5O^4 + C^2N^2H^2 = C^6N^3H^7O^4$.

Löst sich in 126 Th. kaltem *Wasser*, leichter in heissem oder säurehaltigem. — Vereinigt sich mit trocknem Salzsäuregase zu rhombischen Säulen von *salzsaurem Glycocyamin* = $C^6N^3H^7O^4$,HCl, welches sich durch Schmelzen bei 160° unter Austritt von 2 At. Wasser in salzsaures Glycocyamidin verwandelt. — Bildet beim Kochen mit wässrigem essigsauren *Kupferoxyd* einen hellblauen Niederschlag = $C^6N^3H^6CuO^4$, ähnliche Verbindungen mit Quecksilberoxyd und anderen Metallen. — Salzsaures Glycocyamin vereinigt sich mit *Chlorplatin* zu einem bei 100° wasserfrei werdenden Doppelsalz = $C^6N^3H^7O^4$, HCl,$PtCl^2$ + 3Aq.

Löst sich nicht in *Weingeist*.

* Glycocyamidin (V, 154).



$C^6N^3H^5O^2$.

STRECKER. *Compt. rend.* 52, 1212; *Lieb. Kopp* 1861, 530.

Aus salzsaurem Glycocyamin wird durch Erhitzen auf 160° salzsaures Glycocyamidin erhalten, dessen wässrige Lösung beim Kochen mit Bleioxydhydrat Glycocyamidin bildet. Dieses krystallisirt in alkalisch reagirenden kleinen farblosen Blättchen, löst sich leicht in Wasser, bildet mit Chlorzink schwerlösliche Nadeln und mit Salzsäure und Chlorplatin Nadeln = $C^6N^3H^5O^2$,HCl, $PtCl^2$ + 2Aq, welche beim Erhitzen auf 100° ihr Wasser verlieren.

* Oxäthylglycolylallophansäure (V, 154).



$C^{12}N^2H^{10}O^{10} = C^{12}N^2H^{10}O^6,O^4$.

A. SAYTZEFF. *Compt. rend.* 60, 671; *J. pract. Chem.* 95, 506; *Ann. Pharm.* 135, 229; *Lieb. Kopp* 1865, 360.

Bildung u. Darstellung. Man lässt die Lösung von 1 Th. Monochloressigvinester in 10 Maass Weingeist mit 1 Th. cyansaurem Kali 15 Stunden kochen, giesst vom Chlorkalium ab, entfernt $^9/_{10}$ der Flüssigkeit durch Destilliren und mischt den Rest mit Aether, wodurch eine obere Schicht, enthaltend in Aetherweingeist gelösten Allophanvinester, und eine untere Schicht erhalten wird. Letztere scheidet mit wenig Wasser noch Allophanvinester ab und liefert nach dessen Entfernung und Zusatz von Schwefelsäure obige Säure. Sie wird durch Umwandlung in Bleisalz und Zerlegen dieses Salzes durch Hydrothion gereinigt. $C^4H^5O,C^4H^2ClO^3 + 2(KO,CyO) + 2HO = C^{12}N^2H^9KO^{10} + KCl$.

Schiefe rhombische Blättchen

Neben Vitriolöl.			SAYTZEFF.
12 C	72	37,89	38,11
2 N	28	14,74	14,82
10 H	10	5,26	5,51
10 O	80	42,11	41,56
$C^{12}N^2H^{10}O^{10}$	190	100,00	100,00

Bildet beim *Erhitzen* Cyansäure; beim Uebergiessen mit *Vitriolöl* Kohlensäure. Kochende *verdünnte Schwefelsäure* erzeugt unkrystallisirbare Producte; beim Kochen mit *Kalilauge* werden Kohlensäure, Ammoniak, Weingeist und Glycolsäure gebildet.

Löst sich wenig in kaltem *Wasser*. — Das leicht lösliche *Ammoniak*- und *Kalisalz* krystallisiren neben Vitriolöl.

Barytsalz. — Rhombische abgestumpfte Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser und nicht in Weingeist.

	Bei 100°.		SAYTZEFF.
12 C	72	27,96	27,51
2 N	28	10,88	
9 H	9	3,50	4,06
Ba	68,5	26,60	25,95
10 O	80	31,06	
$C^{12}N^2H^9BaO^{10}$	257,5	100,00	

Bleisalz. — Durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd werden schöne Nadeln erhalten, sehr löslich in kochendem Wasser und Weingeist.

	Bei 100°.		SAYTZEFF.
12 C	72	24,61	24,34
2 N	28	9,58	9,47
9 H	9	3,08	3,44
Pb	103,5	35,38	34,45
10 O	80	27,35	28,30
$C^{12}N^2H^9PbO^{10}$	292,5	100,00	100,00

Die Säure löst sich wenig in kaltem *Weingeist* und *Aether*, mehr in der Wärme.

Stickstoffkern $C^6N^3Cl^2H$.

Chlorhydrocyan (V, 154).

$C^6N^3Cl^2H = HCy,2CyCl$.

WURTZ' ausführl. Abhandl. s. *N. J. Pharm.* 20, 14; *Ann. Pharm.* 79, 280.

Chlorhydrocyan gesteht erst in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. Es wird durch viel Wasser unter Abgabe von Blausäure zersetzt.

			WURTZ. Mittel.
6 C	36	24,00	23,6
3 N	42	28,01	27,9
H	1	0,66	0,7
2 Cl	71	47,33	47,6
HCy,2CyCl	150	100,00	99,8

Stickstoffkern $C^6N^3Cl^3$.

Tropfbares Chlorcyan (V, 157).

C^2NCl.

AD. WURTZ. *N. J. Pharm.* 20, 14; *Ann. Pharm.* 79, 280; *Lieb. Kopp* 1851, 377.
HENKE. *Ann. Pharm.* 106, 286.
SALET. *Compt. rend.* 60, 535; *Ann. Pharm.* 136, 144; *Lieb. Kopp* 1865, 291.

Wird neben viel gasförmigem Chlorcyan beim Einleiten von Chlor in wässriges Cyanquecksilber und Erkälten des Products erhalten. HENKE.

Gesteht bei — 5 bis 6°, Wurtz, bei — 7°, Regnault (*Lieb. Kopp* 1863, 70 und 74); Siedpunkt = 15°5, Wurtz, Salet, = 12°66. Regnault. Dampfdichte = 2,13, bei 55 bis zu 95° constant bleibend. Salet (Rechn. für C^2NCl = 2,1295). — Die ätherische Lösung bildet mit Ammoniak Salmiak und Cyanamid. Henke.

			Wurtz. Mittel.
2 C	12	19,52	19,67
N	14	22,76	22,24
Cl	35,5	57,72	57,72
C^2NCl	61,5	100,00	99,63

Stickstoffkern $C^6N^3AdH^2$?

Product aus dem Harnstoff (V, 161).



$C^6N^4H^4O^4$ oder $C^{12}N^8H^8O^8$.

Melanurensäure. Bildet sich beim Kochen von Mellonkalium mit Kalilauge, indem das anfangs neben Cyamelursäure entstandene Ammelid in Melanurensäure und Ammoniak zerfällt.

Beim Erwärmen von Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure (*Suppl.* 42) erhielt Weltzien (*Ann. Pharm.* 107, 219) ein als Ammelid bezeichnetes Product mit 27,73 Proc. C, 44,25 N, 4,10 H, also wohl Melanurensäure, welche Säure sich auch nach de Vrij (*Ann. Pharm.* 61, 249) beim Erhitzen von salzsaurem Harnstoff auf 320° bildet.

Löst sich in Ammoniakwasser und in schwacher Kalilauge, aus letzterer Lösung fällen Silbersalze eine Verbindung mit 56,56 und 57,38 Proc. Silber = $C^{12}N^7H^3O^6,3AgO$ (Rechn. = 56,94 Proc. Ag) durch Austritt von 1 At. Ammoniak und 2 At. Wasser aus Melanurensäure entstanden. Liebig (*Ann. Pharm.* 95, 268).

Stickstoffkern $C^6N^3Ad^2H$.

Ammelid (V, 166).

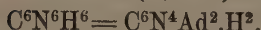


$C^{12}N^9H^9O^6$.

Bildet sich neben Cyamelursäure beim Kochen von Mellonkalium mit conc. Kalilauge, aus der Mutterlauge des cyanursauren Kalis durch Essigsäure fällbar. Henneberg (*Ann. Pharm.* 73, 246). — Wird durch fortgesetztes Kochen mit Kalilauge in Melanurensäure übergeführt. Liebig. S. beim Mellonkalium.

Stickstoffkern $C^6N^4Ad^2$.

Melamin (V, 169).

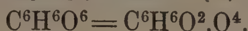


$$C^6N^6H^6 = C^6N^4Ad^2,H^2.$$

Erhitzt man Cyanamid (*Suppl.* 105) auf 150°, so erstarrt es unter starker Wärmeentwicklung zu Melamin, welches demnach als *Cyanuramid* zu betrachten ist. CLOËZ u. CANNIZARO (*Compt. rend.* 32, 62).

Stammkern C^6H^8; *Sauerstoffkern* $C^6H^6O^2$.

* Methyloglycolsäure (V, 174).



$$C^6H^6O^6 = C^6H^6O^2,O^4.$$

W. HEINTZ. *Pogg.* 109, 301 und 489; *J. pr. Chem.* 78, 174 und 79, 233; *Répert. Chim. pure* 2, 95; *Phil. Mag.* (4) 19, 385; *Lieb. Kopp* 1859, 358.

Methoxacetsäure. Methylglycolsäure.

Bildung. Beim Einwirken von Methyläthernatron auf Monochloressigsäure. $C^4H^3ClO^4 + 2(C^2H^3NaO^2) = C^4H^2(C^2H^3O^2)NaO^4 + NaCl + C^2H^4O^2$.

Darstellung. Man bringt in die wieder erkaltete Lösung von 29 Gr. Natrium in 250 Gr. Holzgeist 56 Gr. Monochloressigsäure, erhitzt, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber, mehrere Stunden am Rückflusskühler, destillirt den überschüssigen Holzgeist ab und löst den Rückstand in Wasser. Er wird mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit Weingeist ausgezogen, wobei Kochsalz ungelöst bleibt. Der nach dem Abdestilliren des Weingeists bleibende trockene Rückstand in Wasser gelöst, mit 5/4 seines Gewichts Zinkvitriol vermischt, verdunstet und mit wässrigem Weingeist erschöpft, giebt an diesen methyloglycolsaures Zinkoxyd ab, welches man durch Umkrystallisiren reinigt und unter Wasser mit Hydrothion zerlegt. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Lösung lässt beim Destilliren gegen 198° die Säure übergehen.

Eigenschaften. Farblose dicke Flüssigkeit von saurem Geschmack und saurer Reaction. Spec. Gew. 1,180; Siedpunkt 198°.

			HEINTZ. Mittel.
6 C	36	40,00	39,59
6 H	6	6,67	6,79
6 O	48	53,33	53,62
$C^6H^6O^6$	90	100,00	100,00

Isomer mit Milchsäure.

Der Dampf ist *entzündlich* und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme. — Die Säure ist nicht zersetzbar durch Kochen mit weingeistigem *Natron* und nicht durch Zusammenschmelzen mit *Benzoësäure.*

Die Säure zieht aus der Luft *Wasser* an und mischt sich mit Wasser nach jedem Verhältniss. — Sie ist *einbasisch* und bildet meist krystallisirbare Salze. — Das *Ammoniaksalz* bleibt beim Verdunsten im Vacuum als saure zerfliessliche Krystallmasse.

Methyloglycolsaures Kali. — Wird aus Wasser in grossen wasserhellen Säulen erhalten, welche neben Vitriolöl verwittern. Löst sich reichlich in Wasser und bildet leicht übersättigte Lösungen. Löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Weingeist, aus der letzteren Lösung fällt Aether lange Nadeln eines anscheinend wasserärmeren Salzes.

	Säulen.		HEINTZ.
$C^6H^5O^5$	81	40,50	
KO	47,1	23,55	23,31
8HO	72	35,95	36,06
$C^6H^5KO^6 + 8Aq$	200,1	100,00	

Natronsalz. $C^6H^5NaO^6$. — Wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether als Syrup gefällt, bei dessen Erhitzen im Wasserbade eine beim Erkalten krystallisch gestehende Flüssigkeit bleibt. Zerfliesst an der Luft. Hält bei 120° 27,73 Proc. Natron (Rechn. = 27,79 Proc. NaO).

Barytsalz. — Farblose durchsichtige Säulen. Löst sich leicht in Wasser, kaum in Weingeist.

	Krystalle.		HEINTZ. Mittel.
6 C	36	22,86	22,57
5 H	5	3,17	3,24
5 O	40	25,40	25,57
BaO	76,5	48,57	48,62
$C^6H^5BaO^6$	157,5	100,00	100,00

Kalksalz. — $C^6H^5CaO^6$. Die Lösung trocknet neben Vitriolöl zum durchsichtigen Gummi ein, welches allmählich krystallisch wird. — Hält bei 120° 25,60 Proc. Kalk (Rechn. = 25,69 Proc. CaO).

Zinkoxydsalz. — Durchsichtige oder trübe spitze Rhombenoctaeder des 1- und 1-axigen Systems, welche sich in 3,65 Th. Wasser von 18°4 und in Weingeist lösen. — Verliert bei 100° 12,84 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 12,90 Proc. HO).

	Getrocknet.		HEINTZ. Mittel.
6 C	36	29,62	29,45
5 H	5	4,11	4,10
5 O	40	32,92	33,11
ZnO	40,6	33,35	33,34
$C^6H^5ZnO^6$	121,6	100,00	100,00

Das *Bleioxydsalz*, aus der wässrigen Säure und kohlensaurem Bleioxyd zu erhalten, trocknet zum Syrup ein, welcher allmählich krystallisch wird, sich sehr leicht in Wasser und auch in Weingeist löst. Durch Abkühlen der weingeistigen Lösung oder durch Fällen mit Aether werden Krystallflittern erhalten. Das bei 110° getrocknete Salz hält 58,12 Proc. Bleioxyd (Rechn. für $C^6H^5PbO^6$ = 57,94 Proc. PbO).

Kupferoxydsalz. — Durchsichtige grünblaue schiefe rhombische Säulen, in Weingeist und leicht in Wasser löslich.

	Krystalle.		Heintz.
$C^6H^5O^5$	81	58,42	
CuO	39,7	28,60	28,52
2HO	18	12,98	13,26
$C^6H^5CuO^6 + 2Aq$	138,7	100,00	

Silberoxydsalz. — $C^6H^5AgO^6$. Wird durch Fällung aus conc. Lösung als krystallischer Niederschlag erhalten, erst nach dem Auswaschen des überschüssigen Silbersalpeters aus kochendem Wasser umzukrystallisiren. — Zarte lange flache Nadeln, welche sich bei 110° bräunen ohne zu schmelzen. Löst sich leicht in heissem Wasser, in kaltem reichlicher als essigsaures Silberoxyd. Hält 54,72 Proc. Silber (Rechn. = 54,82 Proc. Ag).

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Einschaltung.

* Sulfocyanessigsäure (V, 174).



$C^6NH^3S^2O^4 = C^4H^3CyS^2,O^4$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 136, 232.

Wird durch Kochen von Sulfocyanessigvinester mit Salzsäure von 1,125 spec. Gew. gebildet und durch Eindampfen, Auflösen des Rückstandes in warmem Wasser und Umkrystallisiren der beim Erkalten anschiessenden Krystalle gereinigt. Vergl. unten.

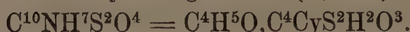
Farblose perlglänzende dünne rechtwinkliche Blättchen oder mehr als zolllange Nadeln. Schmilzt bei 128° und erstarrt krystallisch, sublimirt bei Schmelzhitze langsam. Reagirt sauer.

	Geschmolzen.		Heintz. Mittel.
6 C	36	30,77	30,70
N	14	11,97	11,90
3 H	3	2,56	2,81
2 S	32	27,35	27,68
4 O	32	27,35	26,91
$C^6NH^3S^2O^4$	117	100,00	100,00

Stösst in starker *Hitze* zum Husten reizenden Dampf aus. — Löst sich in kaltem und nach jedem Verhältniss in kochendem *Wasser*. — Das *Barytsalz*, durch Uebersättigen mit Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Fällen des Filtrats mit Weingeist erhalten, bildet amorphe weisse Flocken von alkalischer Reaction, sehr leicht in Wasser löslich. Es fällt viele Metallsalze, welche Niederschläge sich beim Kochen zum Theil unter Bildung von Schwefelmetall zerlegen. Es färbt salzsaures Eisenoxyd gelb, beim Kochen bleibend roth, ohne Niederschlag.

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

* Sulfocyanessigvinester (V, 174).



$C^{10}NH^7S^2O^4 = C^4H^5O,C^4CyS^2H^2O^3$.

Heintz. *Ann. Pharm.* 136, 223.

Man kocht Schwefelcyankalium mit der äquivalenten Menge Monochloressigvinester und absolutem Weingeist am Rückflusskühler 12 Stunden, destillirt den Weingeist ab, zieht den Rückstand mit Aether aus, schüttelt die aetherische Lösung wiederholt mit kleinen Mengen Wasser, entwässert sie mit Chlorcalcium und destillirt den Aether ab. Es bleibt Sulfocyanessigvinester, welcher sich beim Destilliren im Vacuum theilweis zersetzt, aber zwischen 180 bis 200° fast reines Product übergehen lässt.

Gelbe dünne Flüssigkeit von schwachem Blausäuregeruch. Spec. Gew. 1,174. Kocht gegen 220° unter Zersetzung. S. unten. Der Dampf erzeugt auf der Haut Jücken und Blasen.

			Heintz. Mittel.
10 C	60	41,38	41,15
N	14	9,66	9,65
7 H	7	4,82	4,87
2 S	32	22,07	22,43
4 O	32	22,07	21,90
$C^4H^5O,C^6NH^2S^2O^3$	145	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Beim *Destilliren* des Esters im Vacuum bleibt viel schwarzer Rückstand, aus welchem Pseudosulfocyanessigvinester zu scheiden. — 2. Der Ester *brennt* mit schwach leuchtender blassrother Flamme mit gelbgrünem Mantel. — 3. *Vitriolöl* bewirkt Entwicklung von schwefliger Säure und rothe Färbung, die allmählich heller werdende Mischung erstarrt durch Ausscheidung von schwefelsaurem Ammoniak. — 4. Löst sich in *Salzsäure* von 1,125 spec. Gew., nach einigem Kochen Asafötidageruch entwickelnd, aus der Lösung krystallisirt beim Einengen Sulfocyanessigsäure, dann bleibt ein Syrup, welcher mit kochendem Barytwasser Ammoniak entwickelt und ein oder mehrere Barytsalze bildet. — 5. Beim Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Phosphorsäure* wird gleichfalls widriger Geruch entwickelt und ein schweres Oel verflüchtigt, welches unzersetzten Sulfocyanessigvinester, sowie einen bei 156 bis 158° siedenden Körper hält, von der Zusammensetzung, nicht von der Eigenschaften des Monosulfoglycolvinesters (*Suppl.* 402); es bleibt Monosulfoglycolsäure mit Oxalsäure und anderen Substanzen. — 6. Die Mischung des Esters mit conc. *Ammoniakwasser* erwärmt sich, färbt sich dunkelroth und schwarz. Aehnlich verhalten sich Kalilauge und Barytwasser.

* *Pseudosulfocyanessigvinester.* — Wird Sulfocyanessigvinester im Vacuum destillirt und der hierbei bleibende Rückstand mit dünner Natronlauge geschüttelt, so bleibt der Pseudoester als Oel ungelöst, welches in der Kälte gesteht. Es wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Kohle gereinigt. — Feine seidenglänzende Nadeln von 80°5 Schmelzpunkt, beim Erkalten krystallisch erstarrend; fast ohne Zersetzung sublimirbar. — Löst sich nicht in kaltem oder kochendem Wasser, wird durch Ammoniakwasser, Salzsäure, Kalilauge auch beim Kochen nicht verändert. — Löst sich in Weingeist und Aether. Kochendes weingeistiges Kali erzeugt ein in Weingeist schwer lösliches, in Wasser lösliches Kalisalz, aus dem durch Fällen mit Bleizucker und Zerlegen des Bleisalzes mit Hydrothion erhalten werden: a. Feine Nadeln, welche sich beim Schmelzen zersetzen, leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser, in Weingeist und wenig in Aether lösen. Sie halten Schwefel und Stickstoff und sind wohl *Pseudosulfocyanessigsäure.* — b. Aus der Mutterlauge anschiessende schwere Blättchen und Tafeln, weniger in Wasser, aber leichter als Pseudosulfocyanessigsäure in Aether löslich. Heintz.

Pseudosulfocyanessigvinester.			Heintz. Mittel.
10 C	60	41,38	41,31
N	14	9,66	9,62
7 H	7	4,82	4,82
2 S	32	22,07	22,26
4 O	32	22,07	21,99
$C^4H^5O,C^6NH^2S^2O^3$	145	100,00	100,00

Isomer mit Sulfocyanessigvinester.

Sauerstoffkern $C^6H^4O^4$.

* Carbacetoxylsäure (V, 174).



$C^6H^4O^8 = C^6H^4O^4,O^4$.

Wichelhaus. *Ann. Pharm.* 143, 7.

Bildung. Beim Behandeln von Betachlorpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd. $C^6ClH^5O^4 + 6AgO = C^6H^3AgO^8 + AgCl + 4Ag + 2HO$.

Man erhitzt wässrige Betachlorpropionsäure am Rückflusskühler mit viel überschüssigem Silberoxyd, so lange eine Probe der Lösung nach dem Behandeln mit Natriumamalgam noch Gehalt an Chlormetall zeigt, filtrirt nach erfolgter Zersetzung und gewinnt durch Eindampfen das Silbersalz, aus welchem man die Säure durch Hydrothion scheidet. Sie wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen.

Schwach gelber dicker riechender Syrup, welcher sich leicht in Wasser löst. Wird durch Natriumamalgam zu Glycerinsäure reducirt.

Die Säure ist *einbasisch.* Das *Ammoniaksalz* bildet zerfliessliche Krystalle, das *Barytsalz* einen Syrup, welcher dann zu Krystallkugeln gesteht, das *Zinkoxydsalz* glänzende Schuppen, das *Bleisalz,* welches schwierig krystallisirt, Krusten.

Silbersalz. — Stahlgraue glänzende Nadelbüschel, welche sich am Lichte oder beim Verdampfen ihrer Lösung nur wenig zersetzen. Lässt beim Glühen sauren Dampf entweichen und in Salpetersäure unlösliches Kohlensilber zurück.

	Bei 100°.		Wichelhaus.
6 C	36	17,06	16,67
3 H	3	1,42	1,20
Ag	108	51,18	50,84
8 O	64	30,34	31,29
$C^6H^3AgO^8$	211	100,00	100,00

* Tartronsäure (V, 174).



$C^6H^4O^{10} = C^6H^4O^4,O^6$.

Dessaignes. *Compt. rend.* 34, 731; *Ann. Pharm.* 82, 362; *Lieb. Kopp* 1852, 475. — *Compt. rend.* 38, 44; *Ann. Pharm.* 89, 339; *Lieb. Kopp* 1854, 396. — *N. Ann. Pharm.* 32, 46.

Deichsel. *J. pr. Chem.* 93, 205.

1. Die durch Einwirken von Salpeterschwefelsäure auf Tartersäure zu erhaltende Nitrotartersäure, auch die in gleicher Weise aus Traubensäure zu erhaltende Nitrotraubensäure entwickelt in wässriger Lösung wenig über 0° aus Stickoxyd und Kohlensäure bestehende Gase und lässt, wenn die Lösung nach dem Aufhören der Gasentwicklung unter 30° verdunstet wird, Krystalle von Tartronsäure, denen wenig Oxalsäure beigemengt ist. DESSAIGNES. — 2. Bildet sich bei Reduction von verdünnter wässriger Mesoxalsäure mit Natriumamalgam, wobei man zuletzt auf 80 bis 90° erhitzt. DEICHSEL.

Grosse Säulen, welche an der Luft durchsichtig bleiben, oder auch etwas undurchsichtig und faserig werden. Verliert bei 100° kein Krystallwasser. DESSAIGNES.

Im Vacuum.			DESSAIGNES.
6 C	36	30,00	30,20
4 H	4	3,33	3,51
10 O	80	66,67	66,29
$C^6H^4O^{10}$	120	100,00	100,00

Zersetzungen. Schmilzt bei 160 bis 175° unter Entwicklung von viel Kohlensäure und saurem Geruch und lässt Glycolid (VI, 54), $C^6H^4O^{10} = C^4H^2O^4 + 2CO^2 + 2HO$. — Bei der rasch ausgeführten trocknen Destillation werden leicht lösliche saure Krystalle erhalten. DESSAIGNES. — Wässrige Hydriodsäure von 1,9 spec. Gew. bildet bei 275° Kohlensäure und Aethylwasserstoff, wohl indem vorübergehend Essigsäure entsteht. BERTHELOT.

Löst sich in *Wasser*, auch in kochendem unzersetzt. — Die Säure ist *zweibasisch*, sie bildet ein *halbsaures* und ein in schönen Säulen krystallisirendes *einfachsaures Ammoniaksalz*. DESSAIGNES.

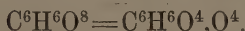
Die wässrige oder die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Säure fällen nicht: essigsaures Kali, salzsauren Baryt und Kalk (welche letzteren beiden Salze aber das halbsaure Ammoniaksalz fällt), schwefelsaure Magnesia, Kupfervitriol und salzsaures Eisenoxyd; sie fällen schwere und deutlich krystallisch werdende Niederschläge aus salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Oxyd, Silberoxyd, auch fällen sie essigsauren Baryt, Kalk und essigsaures Kupferoxyd, der durch essigsauren Kalk erzeugte Niederschlag zeigt sich in Salmiak löslich.

Tartronsaures Silberoxyd. — Aus neutralen tartronsauren Salzen fällt Silbersalpeter käsige Flocken, welche bald zu Krystallkörnern werden, sich wenig in kaltem Wasser lösen und beim Kochen der Lösung Metall ausscheiden, doch zersetzt sich das ungelöste Salz kaum in kochendem Wasser. Schwärzt sich nicht am Lichte, verpufft schwach beim Erhitzen. DEICHSEL.

Im Vacuum.			DESSAIGNES.	DEICHSEL.
6 C	36	10,77	10,74	10,68
2 H	2	0,60	0,70	0,82
10 O	80	23,96	24,03	24,40
2 Ag	216	64,67	64,53	64,10
$C^6H^2Ag^2O^{10}$	334	100,00	100,00	100,00

Stammkern C^6H^{10}; *Sauerstoffkern* $C^6H^6O^4$.

* Glycerinsäure (V, 174).



$C^6H^6O^8 = C^6H^6O^4,O^4$.

DEBUS. *N. Phil. Mag. J.* 13, 537; 15, 196; *Ann. Pharm.* 106, 79; *N. Ann. Chim. Phys.* 53, 365; *Lieb. Kopp* 1858, 428. — *N. Phil. Mag. J.* 16, 438; *Ann. Pharm.* 109, 227; *Lieb. Kopp* 1858, 433.

SOCOLOFF. *Petersb. Acad. Bull.* 16, 369; *Ann. Pharm.* 106, 95; *Lieb. Kopp* 1858, 431.

L. BARTH. *Ann. Pharm.* 124, 341; *Repert. Chim. pure* 5, 369; *Lieb. Kopp* 1862, 451.

Bildung. 1. Aus Glycerin bei der Oxydation mit Salpetersäure, DEBUS, SOCOLOFF; mit Brom bei Gegenwart von Wasser. BARTH. — 2. Bei der freiwilligen Zersetzung von Trinitroglycerin. DE LA RUE u. MÜLLER (*Ann. Pharm.* 109, 122). — 3. Serin bildet beim Einleiten von salpetriger Säure Glycerinsäure und Stickgas. $C^6NH^7O^6 + NO^3 = C^6H^6O^8 + 2N + HO$. CRAMER (*Züricher Viertelj.* 9; *J. pr. Chem.* 96, 76). — 4. Aus Carbacetoxylsäure durch Reduction mit Natriumamalgam. WICHELHAUS. — 5. Beim Erhitzen von Dreifach-Bromallyl mit weingeistigem Silberoxyd wird ausser anderen Producten ein Silbersalz erhalten, welches leicht Metall abscheidet und 51,05 Proc. Silber hält, vielleicht glycerinsaures Silberoxyd. $C^6H^5Br^3 + 8AgO = 3\,AgBr + 4Ag + C^6H^5AgO^8$. LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 136, 59). — 6. Vielleicht beim Behandeln von Bibrompropionsäure mit feuchtem Silberoxyd. FRIEDEL u. MACHUCA (*Par. Soc. Bull.* 1861, 116).

Darstellung. 1. *Mit Salpetersäure.* Man überschichtet *entweder* nach DEBUS 100 bis 125 Gramm rothe rauchende Salpetersäure mit einem Gemisch von 100 Gramm Glycerin mit gleichviel Wasser und lässt die beim freiwilligen Vermischen beider Schichten eintretende Oxydation und Gasentwicklung ohne Anwendung von Wärme sich vollenden; *oder* man vermischt nach SOCOLOFF nicht über 100 Gr. Glycerin von 1,115 spec. Gew. mit gleichviel Salpetersäure von 1,37, erwärmt bis zum Eintreten der Reaction und entfernt vom Feuer, wo Entwicklung von rothen, später von farblosen Dämpfen eintritt. In beiden Fällen verdunstet man in kleinen Antheilen im Wasserbade zum Syrup, verdünnt, neutralisirt mit Kreide, fällt aus dem Filtrat die erzeugten Kalksalze mit Weingeist, trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit, löst ihn in Wasser, beseitigt ungelöst bleibenden oxalsauren Kalk und versetzt das Filtrat mit Kalkmilch, wodurch ein amorphes schmieriges Kalksalz ausgeschieden wird. Das noch mit Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreite Filtrat liefert beim Einengen Krystalle von glycerinsaurem Kalk, welche durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Oxalsäure oder durch Weingeist und Schwefelsäure zerlegt werden. DEBUS. SOCOLOFF. BEILSTEIN neutralisirt die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin erhaltene, im Wasserbade eingeengte und wieder stark verdünnte Flüssigkeit bei Siedhitze mit nicht überschüssigem reinem oder mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt kochend und erhält durch Erkälten und Einengen Krystalle von glycerinsaurem Bleioxyd, aus welchen er nach dem Umkrystallisiren die Säure durch Hydrothion scheidet (*Ann. Pharm.* 120, 226). Doch halten die Krystalle nach MOLDENHAUER (*Ann. Pharm.* 131, 325) hartnäckig Glycerin zurück, welches erst durch wiederholtes Umkrystallisiren entfernt wird.

2. *Mit Brom.* Man erhitzt Glycerin mit 4 At. Brom und dem 20-fachen Maass Wasser im verschlossenen Gefässe auf 100° bis zum Verschwinden des Broms, entfernt etwas als Oel ausgeschiedenes Bromoform, neutralisirt das Filtrat mit feuchtem Silberoxyd, filtrirt, leitet Hydrothion ein und verdampft die vom Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit. Durch Ausfällen mit ammoniakalischem Bleizucker, Zerlegen des gewaschenen Bleisalzes mit Hydrothion und Neutralisiren der wässrigen Glycerinsäure mit kohlensaurem Kadmiumoxyd wird das gut krystallisirende Kadmiumsalz erhalten, aus dessen Lösung Hydrothion die Säure scheidet. BARTH.

Eigenschaften. Farbloser oder gelblicher sehr saurer Syrup, welcher auch nach Monaten nicht krystallisirt. Wird durch anhaltendes Trocknen bei 105° zur zähen hellbraunen Masse, welche 2 At. Wasser weniger hält als Glycerinsäure, aber in Berührung mit Kalk wieder glycerinsaures Salz bildet. DEBUS.

			DEBUS.	
6 C	36	40,90	39,77	40,16
4 H	4	4,54	5,24	5,35
6 O	48	54,56	54,99	54,49
$C^6H^4O^6$	88	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bei der *trocknen Destillation* geht anfangs Brenztraubensäure als stark saure Flüssigkeit über, dann folgt unter Entweichen von Kohlensäure ein dickflüssiges Destillat mit Brenzweinsäurekrystallen und ein braunes Oel, welches Brenzweinsäureanhydrid hält. MOLDENHAUER. — 2. Auf Platinblech erhitzt schmilzt die Säure, stösst saure Dämpfe aus, bräunt sich und *verbrennt* mit Flamme. DEBUS.

3. *Zweifach-Iodphosphor*, welchen man in warme wässrige Glycerinsäure einträgt, erzeugt unter Entweichen von Hydriod Iodpropionsäure, bei weniger als 2 Th. Iodphosphor auf 1 Th. Glycerinsäure wird eine schwarze Krystallmasse erhalten. BEILSTEIN. — Kalt gesättigte wässrige *Hydriodsäure* wirkt auf sehr conc. wässrige Glycerinsäure bei 100° unter Bildung von Iodpropionsäure und Ausscheidung von Iod; wendet man verdünnte Hydriodsäure an, so wird bei der erst bei 200° vor sich gehenden Einwirkung auch Propionsäure gebildet. MOLDENHAUER. — In Aether gelöste Glycerinsäure wird durch *Brom* erst bei 100°, dann unter Bildung von Kohlensäure verändert, ohne dass ein Substitutionsproduct gebildet wird. WICHELHAUS (*Ann. Pharm.* 143, 13).

4. *Fünffach Chlorphosphor*, zu 3 At. mit 1 At. Glycerinsäure gemischt, wirkt anfangs heftig ein und erzeugt eine mit Chlorlactyl isomere krystallische Verbindung, welche sich mit Wasser in Salzsäure und Betachlorpropionsäure (*Suppl.* 641) zerlegt. WICHELHAUS (*Ann. Pharm.* 135, 253; 143, 3).

5. Bei starkem Einkochen von Glycerinsäure mit überschüssigem *Kalihydrat* werden Milchsäure, Ameisensäure und Oxalsäure erhalten, letztere beiden Säuren vielleicht aus Malonsänre oder einer

gleich zusammengesetzten Säure gebildet. DEBUS. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt unter Wasserstoffentwicklung essigsaures und ameisensaures Salz. ATKINSON (*Ann. Pharm.* 109, 231).

6. Mit *Silbersalpeter* versetzter glycerinsaurer Kalk scheidet beim Kochen schwarzen Niederschlag, bei Gegenwart von Ammoniak einen Silberspiegel ab. DEBUS. — Es gelingt nicht durch Erhitzen von glycerinsaurem Bleioxyd mit Iodvinafer oder in anderer Weise den Vinester zu erhalten. DEBUS. — Die Säure bildet beim Zusammenschmelzen mit Benzoesäure keine gepaarte Säure, erst bei 200° scheint eine solche zu entstehen. BEILSTEIN.

Die Säure mischt sich nach allen Verhältnissen mit *Wasser*, der nach dem Trocknen bei 140° bleibende Rückstand ist zerfliesslich. — Sie neutralisirt die Basen zu meist krystallisirbaren *glycerinsauren Salzen* = $C^6H^5MO^8$, zersetzt kohlensaure Salze und löst Zink und Eisen unter Gasentwicklung. Sie beeinträchtigt die Fällung des Eisenoxyduls und verhindert die des Kupferoxyds durch Kali, letztere Lösung scheidet beim Kochen gelbbraunen Niederschlag aus. DEBUS.

Glycerinsaures Ammoniak. — Neben Vitriolöl werden aus der conc. Lösung strahlige Krystalle erhalten, welche beim Erwärmen schmelzen und sich unter Ausgabe von Ammoniak bräunen. Zerfliesslich, verliert beim Verdunsten der wässrigen Lösung Ammoniak und wird sauer. DEBUS.

Neben Kalihydrat.			DEBUS.
6 C	36	29,26	29,80
N	14	11,38	
9 H	9	7,31	7,76
8 O	64	52,05	
$C^6H^5(NH^4)O^8$	123	100,00	

Glycerinsaures Kali. — *Zweifach.* Die zur Hälfte mit kohlensaurem Kali neutralisirte und zum Syrup eingeengte Säure lässt neben Vitriolöl kleine weisse Krystalle anschiessen, welche 15,8 Proc. Kalium halten, unter 105° ohne erheblichen Gewichtsverlust schmelzen und sich bei stärkerem Erhitzen bräunen. Sie sind $C^6H^5KO^8$, $C^6H^6O^8$ (Rechn. = 15,8 Proc. K). DEBUS.

Barytsalz. — Die bei Siedhitze mit kohlensaurem Baryt neutralisirte Säure nach einigem Einengen mit Weingeist vermischt, scheidet dichte, aus Blättchen gebildete Kugeln aus, welche sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen und gegen 2 Proc. erst durch anhaltendes Trocknen bei 160° zu entfernendes Wasser halten. SOCOLOFF.

		Bei 160°.		Socoloff.	de la Rue u. Müller.
6	C	36	20,75	20,58	
5	H	5	2,88	3,07	
	Ba	68,5	39,48	39,45	39,51
8	O	64	36,89	36,90	
$C^6H^5BaO^8$		173,5	100,00	100,00	

Kalksalz. — Kleine weisse concentrisch geordnete Krystalle, zuweilen dem milchsauren Kalk ähnliche Warzen, aus mikroskopischen Tafeln gebildet. Debus. Durch Erkalten der mit Weingeist vermischten Lösung werden glimmerglänzende Tafeln des 2- und 1-gliedrigen Systems erhalten. Socoloff. Luftbeständig, neutral. Löst sich leicht in Wasser, diese Lösung wird nicht durch Kalkwasser (oder Zuckerkalk, Socoloff) gefällt: löst sich nicht in Weingeist. Hält 12,15 Proc. = 2 At. Krystallwasser (Rechn. = 12,5 Proc. HO), welches langsam bei 120°, rascher bei 130—140° entweicht; das bei dieser Temperatur geschmolzene Salz bräunt sich bei 160°. Debus.

		Krystalle.		Debus. Mittel.	Socoloff. Mittel.	de la Rue u. Müller.	Cramer.
6	C	36	25,17	25,24	25,15	25,22	
7	H	7	4,89	5,10	5,02	5,07	
	Ca	20	13,89	14,00	13,99	13,75	13,81
10	O	80	55,96	55,66	55,84	56,06	
$C^6H^5CaO^8+2Aq$		143	100,00	100,00	100,00	100,00	

Glycerinsaures Zinkoxyd. — Aus der Säure und kohlensaurem Zinkoxyd. Farbloses lockeres Krystallpulver, welches neben Vitriolöl 1 At. Wasser zurückhält, und dieses (=6,4 Proc.; Rechn. = 6,1 Proc. HO) bei 140° verliert. Löst sich leicht in Wasser. Debus.

		Bei 140°.		Debus.
6	C	36	26,16	26,23
5	H	5	3,63	3,89
	Zn	32,6	23,69	23,83
8	O	64	46,52	46,05
$C^6H^5ZnO^8$		137,6	100,00	100,00

		Neben Vitriolöl.		Debus.
6	C	36	24,55	24,92
6	H	6	4,09	4,32
	Zn	32,6	22,23	
9	O	72	49,13	
+ Aq		146,6	100,00	

Glycerinsaures Kadmiumoxyd. — Farblose Warzen, aus mikroskopischen Nadeln und Blättern bestehend. Barth.

		Krystallisirt.		Barth.
6	C	36	20,11	20,09
7	H	7	3,91	4,11
	Cd	56	31,29	31,31
10	O	80	44,69	44,49
$C^6H^5CdO^8+2Aq$		179	100,00	100,00

Bleisalz. — Die wässrige Säure und ihre neutralen Salze werden nicht durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd gefällt, Bleiessig (und ammoniakalischer Bleizucker) erzeugt schweren, in Essigsäure löslichen Niederschlag, aus dessen Lösung in kochendem Wasser sich ein halbgeschmolzenes basisches Salz scheidet. Socoloff. — Das

durch Auflösen von Bleioxyd in der wässrigen Säure erhaltene einfachsaure Salz bildet harte weisse Krusten, welche sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen und sich bei etwa 164° zersetzen. DEBUS.

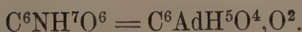
			DEBUS.
6 C	36	17,24	16,87
5 H	5	2,39	2,47
Pb	103,7	49,71	49,44
8 O	64	30,66	31,22
$C^6H^5PbO^8$	208,7	100,00	100,00

Die glycerinsauren Salze fällen *salzsaures Eisenoxyd* und *Silbersalpeter* nicht. Die Säure bildet mit *Eisenoxydul* ein farbloses Salz. DEBUS.

Glycerinsaures Kupferoxyd. — $C^6H^5CuO^8$. Durch Zersetzung des Bleioxydsalzes mit Kupfervitriol. — Kurze mikroskopische vierseitige rhombische Säulen von mattbläulich grüner Farbe, mit 29,06 Proc. Kupferoxyd (Rechn. = 29,04 Proc. CuO). Die smaragdgrüne wässrige Lösung wird durch Kali dunkelblau und scheidet beim Erhitzen braune Flocken von Kupferoxyd ab, nicht wenn man noch Weinsäure zusetzte. HUPPERT (*Chem. Centr.* 1863, 835).

Amidkern $C^6AdH^5O^4$.

* Serin (V, 174).



$C^6NH^7O^6 = C^6AdH^5O^4,O^2$.

E. CRAMER. *Dissertat. über Seide u. thierischen Schleim*, Zürich 1863; *Züricher Vierteljahrsschrift* 8, 35; *Lieb. Kopp* 1864, 628. — *Züricher Vierteljahrsschrift* 9. July 1864; *J. pr. Chem.* 96, 75; *Krit. Zeitschr.* 9, 25.

Amidooxypropionsäure = $C^4H^3(NH^2,O^2H),C^2O^2,O^2H$.

Bildung. Beim Kochen von Seidenleim mit Schwefelsäure neben Tyrosin und Leucin.

Darstellung. Man dämpft in einem Sack befindliche rohe Seide bis zum Erweichen und kocht sie darauf kurze Zeit mit Wasser aus, wobei man um concentrirtere Lösungen zu erhalten, entweder dasselbe Wasser wiederholt zum Auskochen neuer Mengen anwendet, oder die Lösung einengt. Sie wird hierauf mit 1/4 Maass Vitriolöl unter Ersatz des Wassers 9 bis 24 Stunden gekocht, mit Kalk übersättigt, filtrirt und nach genauem Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure verdunstet. Es schiessen Tyrosin und Gyps, hierauf Drusen von Serin und endlich Leucin an. Man löst das Serin in kaltem Wasser, filtrirt vom etwa ungelöst gebliebenen Tyrosin ab, entfernt den Gyps durch Behandeln mit Barytwasser und kohlensaurem Ammoniak, lässt krystallisiren und entfärbt die meist röthlichen Krystalle durch Eintropfen von etwas Bleiessig in ihre Lösung und Behandeln des Filtrats mit Hydrothion.

Farblose schiefrhombische Krystalle, häufig zu Drusen oder Krusten vereinigt. Neutral. Schmeckt schwach süss.

	Krystalle.		Cramer.
6 C	36	34,28	34,12
N	14	13,33	13,35
7 H	7	6,66	6,68
6 O	48	45,73	45,85
$C^6NH^7O^6$	105	100,00	100,00

Zersetzungen. Bräunt sich beim *Erhitzen* und entwickelt Geruch nach verbrennendem Horn. — Wird durch *salpetrige Säure* unter Entwicklung von Stickgas in Glycerinsäure verwandelt. $C^6NH^7O^6 + NO^3,HO = C^6H^6O^8 + 2N + 2HO$.

Löst sich in 24,2 Th. *Wasser* von 20°, leichter in heissem. — Verbindet sich mit *Basen* und *Säuren*, mit letzteren ohne sie zu neutralisiren. Das schwefelsaure Serin krystallisirt.

Salzsaures Serin. — $C^6NH^7O^6,HCl$. Farblose glänzende concentrisch vereinigte Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. Verliert beim Abdampfen Salzsäure.

Salpetersaures Serin. — Mikroskopische sehr leicht lösliche Nadeln von der Formel $C^6NH^7O^6,HO,NO^5$.

Wässriges Serin löst *kohlensauren Baryt* beim Kochen unter Entweichen von Kohlensäure zur alkalischen Flüssigkeit.

Serin mit Kupferoxyd. — Durch Kochen von Serin mit Kupferoxyd wird eine tiefblaue Lösung erhalten, aus welcher blaue mikroskopische Nadeln anschiessen. Sie verlieren neben Vitriolöl nicht an Gewicht.

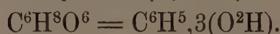
	Krystalle.		Cramer.
6 C	36	26,52	26,38
N	14	10,31	9,82
6 H	6	4,42	4,45
5 O	40	29,50	30,61
CuO	39,7	29,25	28,74
$C^6NH^6CuO^6$	135,7	100,00	100,00

Serin verbindet sich mit *Silberoxyd.* — Seine salzsaure Verbindung vereinigt sich nicht mit *Chlorplatin.*

Löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether.*

Stammkern C^6H^{12}; *Sauerstoffkern* $C^6H^8O^4$.

Glycerin (V, 174).


$C^6H^8O^6 = C^6H^5,3(O^2H)$.

Bildung. 1. Aus Dreifach-Bromallyl erzeugt essigsaures Silberoxyd Triacetin, welches mit Barytwasser in Glycerin und essigsaures Salz zerfällt. Wurtz (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 94). — 2. In gleicher Weise aus Zweifach-Brom-Brompropylen? S. *Suppl.* 636. — 3. Erhitzt

man das durch Einwirkung von 4 At. Brom auf Bromisopropylafer entstehende Hydrobrom-Bibrompropylen (*Suppl.* 637.) mit Weingeist und Silberoxyd, so wird ausser anderen Producten Glycerin erzeugt. LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 136, 63). — 4. Viele aus Glycerin entstehende Verbindungen, namentlich Monochlorhydrin und Epichlorhydrin, BERTHELOT, REBOUL, Bichlorhydrin, BERTHELOT, Iodchlorhydrin, REBOUL, werden durch Erhitzen mit Silberoxyd, Bleioxyd oder Kalilauge in Glycerin verwandelt. So auch nach BERTHELOT das (nach GEUTHER aus Acrol zu erhaltende) Epibichlorhydrin; auch Tribromhydrin. BERTHELOT u. DE LUCA. Nicht aber Trichlorhydrin. GEUTHER. LINNEMANN (gegen BERTHELOT u. DE LUCA). — 5. Bei der Weingährung des Zuckers. PASTEUR. S. VII, 700.

Darstellung. S. RIEGEL (*N. Br. Arch.* 67, 199; *Lieb. Kopp* 1851, 449); MORFIT (*Pharm. J. Trans.* 13, 84; *N. J. Pharm.* 24, 357); CHEVALLIER (*J. Chim. méd.* (3) 9, 465; *Pharm. J. Trans.* 13, 137); CAP (*N. J. Pharm.* 25, 81); WILSON (*Pharm. J. Trans.* 15, 233).

Reinigung. Man verdünnt rohes käufliches Glycerin mit 2 Maass Wasser, kocht 2 bis 3 Tage oder so lange mit Bleioxyd, bis eine Probe an Aether nichts mehr abgiebt, filtrirt, leitet Hydrothion ein und verdunstet das Filtrat, bis die Temperatur auf 160° gestiegen ist. So hält es noch 1 bis 2 Proc. Salze. BERTHELOT u DE LUCA.

Eigenschaften. Spec. Gew. 1,26 bei 15°, verglichen mit Wasser von 4°; corr. Siedpunkt bei 0,7597 Meter Druck = 290°. MENDELEJEF (*Ann. Pharm.* 114, 167. — *Compt. rend.* 50, 52). Verdampft bemerkbar bei 100 bis 110°, HEINTZ (*Pogg.* 93, 431; *Lieb. Kopp* 1854, 448), BERTHELOT. Gesteht bei — 40° zum fast festen Gummi. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 224).

Hellbraunes Glycerin, welches in Fässern von je 8 Centnern Gehalt aus Deutschland bezogen war, war bei seiner Ankunft in London zur fast weissen Krystallmasse mit wenig dunkler Mutterlauge erstarrt. Die Krystallmasse gleicht dem Kandiszucker mit aufsitzenden anscheinend octaedrischen Krystallen von Erbsengrösse, glänzend, lichtbrechend, hart und zwischen den Zähnen knirschend. Sie schmilzt bei kleinen Mengen rasch zu flüssigem Glycerin, welches bei — 18° nicht wieder erstarrt, aber ein mehrere Centner wiegender Block schmolz im warmen Raume erst nach Tagen völlig, wobei die Temperatur auf 7°2 stehen blieb. CROOKES (*Chem. News* 1867, 26; *Krit. Zeitschr.* 10, 70). Aehnliches beobachtete auch SARG (*Krit. Zeitschr.* 10, 70). WERNER (*Oesterr. Vereins-Zeitschr.* 1867, 303) vermochte weder reines noch käufliches Glycerin durch Erkälten und achttägiges Schütteln zum Krystallisiren zu bringen, aber sah in Glycerin, welches er nach dem Einleiten einiger Blasen Chlorgas erkältete, nach 48 Stunden kleine glänzende Octaeder entstehen, welche indess weniger süss schmeckten als Glycerin.

Glycerin ist als dreiatomiger Alkohol zu betrachten, welcher die Verbindung C^6H^5 verbunden mit 3 Wasserresten = $3(O^2H)$ enthält. Die *Sulfhydrate* des Glycerins halten statt der Wasserreste Hydrothionreste (S^2H). Durch Austausch eines oder mehrerer Wasserreste gegen Iod, Brom, Chlor entstehen die *Hydrine*, durch theilweisen oder vollständigen Austausch des Wasserstoffs der Wasserreste gegen Säure- oder Alkoholreste die *Glyceride* (VII, 1275) und *Glycerinäther*. Die gleichfalls aus Glycerin zu erhaltenden Epi- oder *Glycidverbindungen* verhalten sich zum hypothetischen Glycid $C^6H^6O^4 = C^6H^4,2(O^2H)$, wie die entsprechenden Glycerinverbindungen zum Glycerin. Endlich können mehrere Atome Glycerin sich unter Wasseraustritt zu

einem Complex von kleinerer Sättigungscapacität vereinigen (*Polyglyceride*). Diese Anschauungsweise ist den im Folgenden benutzten Formeln zu Grunde gelegt, da die des Handbuchs nicht für die vom Glycerin abgeleiteten Verbindungen ausreicht.

Zersetzungen. 1. (Zu 3). Nimmt bei Gegenwart freien Alkalis *Ozon* rasch auf, dabei Kohlensäure, Ameisensäure, Propionsäure und Acrolgeruch erzeugend. v. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 125, 213). — Die von DÖBEREINER durch Oxydation von Glycerin mit Platinmohr erhaltene Säure ist wohl Glycerinsäure. SOCOLOFF. Gegen GMELIN's Annahme (V, 175). — 2. (Zu 9). *Salpetersäure*, welche sich langsam mit Glycerin vermischt, bildet Glycerinsäure, Oxalsäure, auch eine amorphe Säure, deren Kalksalz aus der wässrigen Lösung durch Kalkmilch gefällt wird. DEBUS. SOCOLOFF. SOCOLOFF bemerkte noch eine Säure, deren Kalksalz sich nicht in Wasser, aber in Essigsäure löste, und eine in die Mutterlauge des glycerinsauren Kalks übergehende Substanz, mit 2-fach-schwefligsaurem Natron zu Krystallen verbindbar.

Beim Erhitzen von Glycerin mit 1/3 Salpetersäure, auch bei der Electrolyse von wässrigem Glycerin wird ein Körper gebildet, welcher alkalische Kupferlösung reducirt und Magisterium Bismuthi nach dem Uebersättigen mit Kalilauge beim Kochen schwärzt, überhaupt dem Traubenzucker ähnliche reducirende Eigenschaften zeigt, daher ihn VAN DEEN für aus dem Glycerin entstandenen Zucker hielt. VAN DEEN (*Nederl. Tydschr. voor Genesk.* 4. Aug. 1860). Die folgenden Beobachtungen bestätigen das Auftreten einer reducirenden Substanz bei der Oxydation von Glycerin, welche aber aldehydartig flüchtig ist, Zucker wurde nicht aufgefunden.

Die beim Einwirken von 1/3 bis 3 Th. Salpetersäure auf Glycerin, stets neben Glycerinsäure, entstehende reducirende Substanz lässt sich mit Wasser abdestilliren, welches Destillat Blausäure, Ameisensäure und Essigsäure hält, aber auch nach Entfernung dieser Säuren und nach dem Rectificiren noch reducirt. Wird es nunmehr theilweis mit Chlorcalcium entwässert, mit Aether vermischt und mit Ammoniak behandelt, so bilden sich wenig sternförmige Krystalle, deren Mutterlauge mit schwefliger Säure noch Krystalle liefert, welche letzteren schweflige Säure, Kohle und Wasserstoff halten. Durch wiederholtes Destilliren der säurefreien Flüssigkeit über Pottasche oder Chlorcalcium wird, indem das Reductionsvermögen verschwindet, eine leicht flüchtige brennbare Flüssigkeit erhalten; noch ein Gemenge, dessen leichter siedende Antheile ärmer an Kohle und Wasserstoff sind als die schwerer flüchtigen, und welches mit Chlorplatin nach Art der Nitrile goldgelbe Würfel und rechtwinkliche Säulen mit 47,25 Proc. Platin bildet. Durch Kochen (mit kohlensaurem Kali?) ist diese Flüssigkeit zerlegbar in entweichendes Ammoniak und in eine zurückbleibende flüchtige Säure, welche von Essigsäure verschieden zu sein scheint. HUPPERT (*Archiv der Heilkunde* 3, 289).

Die reducirende Substanz wird durch Salpetersäure oder durch Electrolyse, durch Digeriren mit Braunstein und Schwefelsäure, durch Chlorsäure, durch Einleiten von Chlor in wässriges Glycerin und reichlich durch Chromsäure aus Glycerin gebildet. KIRCHNER u. MEISSNER (*Zeitschr. für ration. Medicin* (3) 16, 289). Aehnliches beobachtete auch PERLS (*Königsb. medic. Jahrb.* 8, 841) und HEYNSIUS. Letzterer erhielt durch Oxydation von Glycerin mit 2-fach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure viel Ameisensäure, aber auch einen neutralen reducirenden Körper, welcher bei wiederholtem Rectificiren über Chlorcalcium sein Reductionsvermögen verlor. Salpetersäure (sowohl wie die Electrolyse des Glycerins) erzeugte, ausser dem flüchtigen reducirenden Stoff, einen wenig oder nicht flüchtigen, welcher nach dem Ausfällen des glycerinsauren Kalks mit Weingeist in Lösung bleibt. Er zeigt gegen 2-fach-

schwefligsaures Kali, Kupferoxydkali und Silberoxydammoniak das Verhalten des Glyoxals und zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in Oxalsäure und Glycerinsäure. Also wohl eine dem Glyoxal oder der Glyoxylsäure entsprechende Verbindung, welche, indem sie in kleiner Menge in das Destillat übergeht, diesem die reducirenden Eigenschaften verleiht. HEIJNSIUS (*Nederl. Tijdschr. voor Geneesk.* 6, 641; *Archiv f. d. holl. Beitr.* 3, 240). Zusammenstellung der Unters. von VAN DEEN, HUPPERT, PERLS u. HEIJNSIUS (*Chem. Centr.* 1863, 833). WERTHER (*J. pr. Chem.* 88, 151) fand Glycerin nach der Electrolyse betäubend, einigermassen dem Acrol ähnlich riechend, kräftiger als Acrol reducirend, beim Destilliren im Wasserbade reducirten Destillat und Rückstand.

3. (Zu 10). *Salpeterschwefelsäure* erzeugt Nitroglycerin, SOBRERO; falls sich die Mischung erwärmt, erfolgt Oxydation und Bildung von Oxalsäure. E. KOPP.

4. Erhitzt man Glycerin mit 2 At. *Hydriodsäure* 5 Stunden auf 145°, so wird ein schwarzer kohlenstoffhaltiger Körper ausgeschieden; der Inhalt des Rohrs lässt beim Destilliren Propylen entweichen, scheidet Iod ab und lässt Iodallylafer übergehen. Setzt man während des Destillirens Hydriodsäure zu, so tritt statt des Iodallylafers Iodisopropylafer auf, ohne dass das Propylen verschwindet. ERLENMEYER (*Ann. Pharm.* 126, 305; 139, 211). Durch 40-stündiges Erhitzen von mit Hydriod gesättigtem Glycerin wird Iodhydrin, $C^{12}JH^{11}O^6$, gebildet, BERTHELOT u. DE LUCA; bei 275° erzeugt Hydriodsäure von 1,9 spec. Gew. Propylwasserstoff und Wasserstoff. BERTHELOT (*Par. Soc. Bull.* (2) 7, 56).

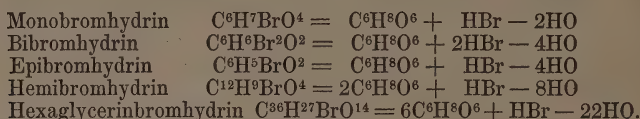
5. *Zweifach-Iodphosphor* wirkt bei gelindem Erwärmen heftig auf Glycerin, dabei Iodallylafer (auch kleinere oder grössere Mengen Iodisopropylafer, LINNEMANN), Wasser, Propylen, als Rückstand Säuren des Phosphors und wenig einer iodhaltigen organischen Substanz bildend. BERTHELOT u. DE LUCA.

Die durch die Reaction hervorgebrachte Temperaturerhöhung beträgt bei 50 bis 100° Gramm der Substanzen 80 bis 100°; es liefern 100 Th. Zweifach-Iodphosphor mit 200 bis 57 Th. Glycerin 59 bis 64 Th. Iodallylafer, also im Mittel für 1 At. PJ^2 1 At. C^6H^5J; bei weniger als 57 Th. Glycerin nimmt die Ausbeute an Iodallylafer rasch ab, es erscheinen schwarze Materien als Rückstand; bei 27 Th. Glycerin oder weniger mengt sich dem Iodallylafer ein anderer Körper bei. — Die Hälfte des Iods bleibt neben Glycerin, einer Glycerinphosphorsäure und wenig eines iodhaltigen Körpers, vielleicht Iodhydrin im Rückstande. BERTHELOT u. DE LUCA. — *Dreifach-Iodphosphor* wirkt etwas heftiger, aber bildet dieselben Producte, 1/3 seines Iods geht in den Iodallylafer über. BERTHELOT u. DE LUCA (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 350).

6. (Zu 7). Tropft man *Brom* in wasserfreies Glycerin und erhitzt, bis Bromdampf entweicht, so werden viel Acrol und Hydrobrom entwickelt, es bleibt ein schweres braunes Oel und eine aufschwimmende fast farblose Flüssigkeit, welche letztere mit Wasser etwas Bibromhydrin abscheidet. Das schwere Oel (wohl das von PELOUZE, V, 176) hält gegen 70 Proc. Brom, es zersetzt sich beim Destilliren und erzeugt, wenn das Destillat mit kochendem Wasser behandelt wird, Glycolsäure; scheint also neben Bibromhydrin Bromessigsäure zu halten. Ein Mal erstarrte der beim Rectificiren des Oels übergehende

mittlere Antheil mit Wasser zu Krystallen mit 8,1 Proc. C, 0,6 H, vielleicht $C^6H^3Br^5O^2$. — Beim Erhitzen von Glycerin mit 4 At. *Brom und Wasser* auf 100⁰ werden Hydrobrom und Glycerinsäure, auch etwas Kohlensäure und Bromoform gebildet. BARTH (*Ann. Pharm.* 124, 341).

7. Beim Destilliren von Glycerin mit *Dreifach-Bromphosphor* werden die folgenden Körper erhalten, sämmtlich durch Zusammentritt von Glycerin mit Hydrobromsäure unter Austritt von Wasser.



Monobromhydrin	$C^6H^7BrO^4$	$= C^6H^8O^6 + HBr - 2HO$
Bibromhydrin	$C^6H^6Br^2O^2$	$= C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$
Epibromhydrin	$C^6H^5BrO^2$	$= C^6H^8O^6 + HBr - 4HO$
Hemibromhydrin	$C^{12}H^9BrO^4$	$= 2C^6H^8O^6 + HBr - 8HO$
Hexaglycerinbromhydrin	$C^{36}H^{27}BrO^{14}$	$= 6C^6H^8O^6 + HBr - 22HO$.

Es entstehen ferner 2 Flüssigkeiten, welche im Vacuum gegen 200⁰ und später übergehen, eine bromhaltige Verbindung von 65 bis 67⁰ Siedpunkt, Acrol und die Verbindung $C^{12}H^9Br^2P$. BERTHELOT u. DE LUCA. S. die Trennung beim Monobromhydrin.

7 a) Wasserfreies Glycerin verschluckt *Chlorigsäuregas*, wobei nach einiger Zeit schwache Explosion eintritt. Weiterhin wird die chlorige Säure reichlich verschluckt, aber bewirkt selbst im Sonnenlichte nur langsame Zersetzung. SCHIEL (*Ann. Pharm.* 112, 75).

8. *Salzsäuregas*, welches man bei 100⁰ in Glycerin leitet, bildet Chlorhydrin und Bichlorhydrin, doch weniger reichlich, als wenn man noch Eisessig zufügt. BERTHELOT u. DE LUCA. REBOUL. Erhitzt man die erzeugten Producte nach Zusatz von mehr Glycerin weiter auf 100⁰, so werden *Polyglycerinalkohole* gebildet. Diese sind:

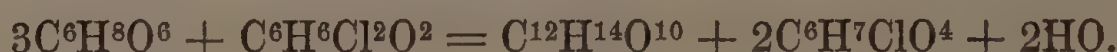
a. *Biglycerin oder Pyroglycerin.* $C^{12}H^{14}O^{10} = 2C^6H^8O^6 - 2HO$. Verdankt seine Entstehung nachstehenden Vorgängen:

1. Glycerin und Salzsäure bilden Wasser und Bichlorhydrin.



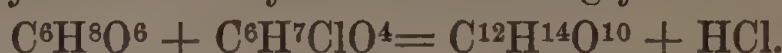
$$C^6H^8O^6 + 2HCl = C^6H^6Cl^2O^2 + 4HO.$$

2. Bichlorhydrin und Glycerin bilden Biglycerin, Epichlorhydrin und Wasser.



$$3C^6H^8O^6 + C^6H^6Cl^2O^2 = C^{12}H^{14}O^{10} + 2C^6H^7ClO^4 + 2HO.$$

3. Epichlorhydrin und Glycerin bilden Biglycerin und Salzsäure.



$$C^6H^8O^6 + C^6H^7ClO^4 = C^{12}H^{14}O^{10} + HCl.$$

b. *Triglycerin.* $C^{18}H^{20}O^{14} = 3C^6H^8O^6 - 2HO$. Wird bei Darstellung von Pyroglycerin erhalten.

c. *Metaglycerin oder Pyroglycid.* $C^{12}H^{12}O^8 = 2C^6H^8O^6 - 4HO$, oder $C^{12}H^{14}O^{10}$ (Pyroglycerin) $- 2HO$. Wird durch Kalihydrat aus der vom Pyroglycerin sich ableitenden Chlorverbindung $C^{12}H^{13}ClO^8$ erzeugt.

Bildung der Chlorverbindung:



$$C^{12}H^{14}O^{10} + HCl = C^{12}H^{13}ClO^8 + 2HO.$$

Bildung des Pyroglycids:



$$C^{12}H^{13}ClO^8 + KHO^2 = C^{12}H^{12}O^8 + KCl + 2HO.$$

Die Pyroglyceride entstehen auch bei der trocknen Destillation von Glycerin. — Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin werden ausser obigen auch Verbindungen erzeugt, welche aus mehr als 3 At. Glycerin unter Austritt von Wasser gebildet sind. LOURENÇO (*N. Ann. Chim. Phys.* 67, 299).

9. *Fünffach-Chlorphosphor* bildet beim Destilliren mit überschüssigem Glycerin Bichlorhydrin, Monochlorhydrin und Epichlorhydrin. BERTHELOT u. DE LUCA. Glycerin erwärmt sich beim Vermischen mit Fünffach-Chlorphosphor, wird zähe, beim Erkalten hart und scheidet auf Zusatz von Wasser oder wässrigem kohlensauren Natron eine schwere, der gefällten Kieselerde ähnliche Substanz aus, welche Chlor, aber keinen Phosphor hält. Sie wird durch kochendes Wasser langsam gelöst, welche Lösung beim Abdampfen eine harte durchsichtige Masse lässt; Salpetersäure löst erst in der Wärme, kalte Kalilauge löst nicht, heisses Ammoniakwasser und kochende Essigsäure lösen langsam, ohne beim Neutralisiren etwas auszuscheiden, Aether und Weingeist lösen nicht. DUFFY (*Ann. Pharm.* 88, 294).

10. Durch Einwirkung von *Halbchlorschwefel* auf Glycerin wird unter Entwicklung von Schwefligsäure- und Salzsäuregas Bichlorhydrin, bei viel überschüssigem Chlorschwefel und längerem Erhitzen auch Trichlorhydrin gebildet. Neben Bichlorhydrin entsteht, besonders bei wenig Halbchlorschwefel, etwas einer schwefelhaltigen Flüssigkeit, wohl eines Schwefligglycerinesters. CARIUS.

11. Beim Erhitzen von Glycerin mit wasserfreier *Borsäure* wird eine gelbe sehr hygroskopische glasartige Masse gebildet, welche bei 170° nicht schmilzt, durch warmes Wasser, nicht aber bei 100° durch Weingeist zersetzt wird. Sie ist *Borsäureglycerinester* = $C^6H^5O^3, BO^3$. SCHIFF u. BECCHI (*Compt. rend.* 62, 397; *J. pr. Chem.* 98, 184). — 12. Wässriges Glycerin löst *arsenige Säure* reichlicher als Wasser, beim Stehen oder Kochen scheidet sich ein Theil der Säure ab. Beim Erhitzen gleicher Gewichte arseniger Säure und Glycerin entsteht Arsenigglycerinester (*Suppl.* 693). — *Arsensäure* bildet beim Erhitzen mit Glycerin eine ähnliche, aber saure Masse, welche ein lösliches, durch Kochen zersetzbares Kalksalz liefert. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 118, 86; *Lieb. Kopp* 1861, 667).

13 a) *Cyansäuregas* wird vom Glycerin unter Bildung von Allophanglycerinester und Cyanmelid aufgenommen. BAEYER (*Ann. Pharm.* 114, 156).

14. Beim Erhitzen von Glycerin mit *einbasischen organischen Säuren* entstehen Glyceride, von denen 3 Reihen bekannt sind. S. VII, 1275. Ameisensäure vereinigt sich bei 180° nicht mit Glycerin, bei 200 bis 220° entstehen viel gasförmige Zersetzungsproducte. BERTHELOT. Buttersäure und einige andere Säuren scheinen auch saure Verbindungen mit Glycerin einzugehen, wie folg. Beobachtungen wahrscheinlich machen. Neutralisirt man das durch Erhitzen von Glycerin mit Buttersäure erhaltene Product möglichst mit kohlensaurem Kali, so theilt sich die Flüssigkeit häufig in 2 Schichten, deren obere mit wenig Aether mischbar ist. Wird sie hierauf abgegossen und mit viel Aether versetzt, so bildet sich eine obere ätherische Schicht, neutrales Butyrin haltend, und eine untere wässrige, welche, nachdem ihr durch sehr oft wiederholtes Schütteln mit Aether alles Butyrin entzogen ist, bei der Zer-

legung mit weingeistiger Salzsäure Glycerin, Buttervinester und Chlorkalium liefert. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 271).

15. Aus einem Gemenge von *Oxalsäure* und Glycerin entwickelt sich bei 100° ein regelmässiger Kohlensäurestrom, bei überschüssigem Glycerin ist nach 27 Stunden alle Oxalsäure zerstört; dabei wird Ameisensäure, aber keine neutrale, in Aether lösliche Verbindung gebildet. Also bewirkt Glycerin das Zerfallen der Oxalsäure in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser. BERTHELOT.

Vor der Bildung der Ameisensäure entsteht *Glycerin-Oxalsäure*, welche ein in Wasser und Weingeist lösliches, durch warmes Ammoniakwasser zerlegbares Kalksalz bildet. VAN BEMMELEN (*Lieb. Kopp* 1858, 435). Die zuerst erzeugte Ameisensäure vereinigt sich mit dem Glycerin bis zur Bildung des Monoglycerids: $C^6H^7O^5,C^2HO^3$, aber dieses fährt fort neu hinzugesetzte Oxalsäure zu zerlegen, welche als Ameisensäure von 56 Proc. überdestillirt, wenn man Oxalsäurekrystalle, als solche von 75 Proc., wenn man entwässerte Oxalsäure zusetzte. Im letzteren Falle wird die Oxalsäure schon unter 50° zersetzt. LORIN (*Par. Soc. Bull.* (2) 5, 7). Erhitzt man das Gemenge von Glycerin mit Oxalsäurekrystallen zu stark, so tritt heftig reizender Geruch auf, aus dem Destillat lässt sich durch gebrochene Destillation eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 82° Siedpunkt scheiden, welche sich mit Kalihydrat erhitzt, dabei eine Flüssigkeit von 95 bis 105° Siedpunct liefert und einen Rückstand, welcher Silbersalze reducirt. Also wohl *Ameisensäure-Allylester*, vielleicht durch Zerlegung von Acrylsäure-Allylester entstanden. TOLLENS (*Krit. Zeitschr.* 9, 518).

16. Beim Erhitzen von Glycerin mit *Aldehyden* werden unter Austritt von Wasser die Glycerale erhalten. $C^6H^8O^6 + \text{Aldehyd} - 2HO =$ Glyceral. HARNITZKY u. MENSCHUTKIN (*Par. Soc. Bull.* 3, 253). — 17. Aus *Chloracetyl* und Glycerin wird beim Erhitzen Acetobichlorhydrin neben Acetochlorhydrin; falls man dem Glycerin Eisessig zusetzte, Biacetochlorhydrin erhalten. BERTHELOT u. DE LUCA. — 18. Mit *Bromvinafer* und Kali erhitzt, bildet Glycerin Biäthylglycerinäther, mit *Iodallylafer* und Kali Triallylin. BERTHELOT u. DE LUCA.

19. Bleibt Glycerin bei 40° einige Wochen mit Wasser, Kreide und Käs in Berührung, so bildet es etwas Weingeist, höchstens $^1/_{10}$ vom Glycerin betragend, wenig Buttersäure, weder Zucker, Hefe noch Fett; das meiste Glycerin bleibt unverändert. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 346). Ueber die Gährung mit Testikeln s. VII, 742.

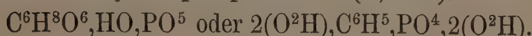
Ueber das Gefrieren von wässrigem Glycerin s. MULDER (*Scheik. Onderz.* 3. Deel, 2. Stuck, Onderz. 165; *Lieb. Kopp* 1863, 501); FABIAN (*Dingl.* 155, 345).

Wässriges Glycerin, welches 1 bis 10 Proc. Glycerin hält, nimmt *Kalk* auf, die Lösung scheidet beim Erhitzen einen Niederschlag ab, welcher beim Erkalten wieder verschwindet. Nach Abzug des Kalks, welchen das Wasser an und für sich lösen würde, halten die bei 5° gesättigten Lösungen auf 100 Th. Glycerin 1,73 bis 2,25 Th. Kalk. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 46, 173).

Borax löst sich in 14,7 Th., *schwefelsaures Kali* in 76 Th., *salpetersaures Kali* in 10 Th. und *kohlensaures Kali* in 13,5 Th. Glycerin von 1,225 spec. Gew. A. Vogel jun. (*N. Repert.* 16, 557). Diese Zahlen wurden aus dem. spec. Gew. der Lösungen durch eine nicht zutreffende Rechnung abgeleitet. Kr.

Vom Glycerin abgeleitete Verbindungen.

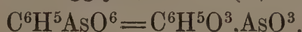
Glycerinphosphorsäure (V, 178).



$C^6H^8O^6,HO,PO^5$ oder $2(O^2H),C^6H^5,PO^4,2(O^2H)$.

Bildet sich beim Kochen von Protagon (aus Gehirnsubstanz) mit Barytwasser, wobei auch Neurin und fette Säuren entstehen. Liebreich (*Ann. Pharm.* 134, 34). So auch aus dem Protagon oder Lecithin der Galle. Strecker. S. VII, 1389.

* Arsenigglycerinester (V, 179).



$C^6H^5AsO^6 = C^6H^5O^3,AsO^3$.

H. Schiff. *Par. Soc. Bull.* (2) 8, 99.

Durch Erhitzen von 20 Th. arseniger Säure mit 19 Th. Glycerin wird unter Entweichen von Wasser eine Lösung erhalten, welche beim Erkalten gesteht und welcher man überschüssiges Glycerin durch Behandeln mit Aceton entzieht.

Durchsichtige ambrafarbene Masse, welche bei 50° schmilzt, bei 70° Syrupsconsistenz und bei 110° die der rauchenden Schwefelsäure zeigt. — Zersetzt sich über 250° unter Entwicklung von Arsenwasserstoff und stinkenden Gasen, während Kohle und Arsen bleiben. — Löst sich in Wasser, Weingeist und Glycerin, die wässrige Lösung zersetzt sich rasch in Glycerin und Säure.

			Schiff.
6 C	36	21,95	21,3
5 H	5	3,05	3,4
As	75	45,73	45,3
6 O	48	29,27	30,0
$C^6H^5O^3,AsO^3$	164	100,00	100,0

* Glycerinmonosulfhydrat (V, 179).



$C^6H^8S^2O^4 = C^6H^5,S^2H,2(O^2H)$.

Carius. *Krit. Zeitschr.* 1861, 698; *Ann. Pharm.* 122, 71: *Répert. Chim. pure* 4, 227; nochmals 4, 429; ausführl. *Ann. Pharm.* 124, 221; *Répert. Chim. pure* 5, 364; *Lieb. Kopp* 1862, 452.

Man erhitzt 1 At. Monochlorhydrin mit 2 At. Hydrothion-Schwefelkalium, welches in dem doppelten Gewicht Weingeist gelöst ist, eine halbe Stunde zum Sieden, versetzt mit wenig überschüssiger concentrirter Salzsäure, filtrirt das Chlorkalium ab, wäscht es mit

Weingeist aus und verjagt den Weingeist bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur. Das sich in zähen Tropfen abscheidende Glycerinsulfhydrat wird mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Farblose zähe Flüssigkeit von eigenthümlichem, in der Wärme widrigen Geruch, 1,295 spec. Gew. bei 14°4.

			Carius. Mittel.
6 C	36	33,34	33,24
8 H	8	7,41	7,50
2 S	32	29,63	29,43
4 O	32	29,62	29,83
$C^6H^8S^2O^4$	108	100,00	100,00

Wird durch conc. oder viel überschüssige verdünnte *Salpetersäure* zu Schwefelsäure und Oxalsäure oxydirt, bei weniger Salpetersäure entsteht Glycerinmonoschwefligsäure.

Löst sich kaum in *Wasser*. — Löst sich leicht in *Kalilauge* und in wässrigem *Hydrothion-Schwefelkalium*, durch Kohlensäure fällbar.

Aus der weingeistigen Lösung fällen *Metallsalze* Metallverbindungen, = $C^6H^7MS^2O^4$, als käsige Niederschläge, welche sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen und beim Verdunsten wieder amorph ausscheiden. Sie schmelzen beim Erwärmen zu zähen durchscheinenden Massen, welche beim Erkalten spröde werden. Sie werden leicht durch Hydrothion-Schwefelkalium, schwierig durch Säuren zersetzt.

Bleioxydverbindung. — Hellgelber Niederschlag, welcher gegen 80° erweicht, nach dem Erkalten lebhaft gelb und undurchsichtig ist.

			Carius.
6 C	36	17,09	16,90
7 H	7	3,32	3,62
Pb	103,8	49,21	49,00
2 S	32	15,19	15,17
4 O	32	15,19	15,31
$C^6H^7PbS^2O^4$	210,8	100,00	100,00

Kupferoxydverbindung. — Wird aus weingeistigem, auch aus in Kalilauge gelöstem Glycerinmonosulfhydrat durch weingeistiges Einfach-Chlorkupfer gefällt, oder durch Einfach-Chlorkupfer, dessen Lösung mit Glycerin, dann mit Kalilauge versetzt wurde. — Grüngrauer Niederschlag, welchem mit niedergerissenes Chlorkupfer nicht durch Waschen mit Wasser, aber durch Auswaschen mit verdünnter wässriger Soda und mit Essigsäure entzogen werden kann. Nach dem Schmelzen braungrün durchscheinend.

Quecksilberoxydverbindung. — Weisses schweres Pulver, welches über 60° zur zähen weissen Masse schmilzt und beim Erkalten porcellanartig erstarrt.

			Carius.
$C^6H^7O^4$	75	36,24	
Hg	100	48,31	48,68
2 S	32	15,45	15,63
$C^6H^7HgS^2O^4$	207	100,00	

Glycerinmonosulfhydrat löst sich nach allen Verhältnissen in *Weingeist*, auch in verdünntem. Löst sich nicht in *Aether*.

* Glycerinbisulfhydrat (V, 179).



$C^6H^8S^4O^2 = C^6H^5,2(S^2H),O^2H.$

Carius. *Ann. Pharm.* 124, 231.

Wird wie Glycerinmonosulfhydrat aus Bichlorhydrin und 4 At. Hydrothion-Schwefelkalium erhalten.

Farblose zähe Flüssigkeit, in der Wärme widrig riechend. Spec. Gew. = 1,342 bei 14°4.

			Carius.
6 C	36	29,03	29,34
8 H	8	6,45	6,46
4 S	64	51,62	51,35
2 O	16	12,90	12,85
$C^6H^8S^4O^2$	124	100,00	100,00

Verwandelt sich beim *Erhitzen* auf 130° unter Freiwerden von Hydrothion und Wasser in schwefelhaltiges Pyroglycerin. S. unten. Dasselbe Product wird auch durch Erwärmen mit verdünnter *Salpetersäure* unter heftiger Entwicklung von Salpetergas erzeugt und bleibt beim Einengen als zähe, in Wasser unlösliche Masse; weitere Einwirkung von Salpetersäure bildet Pyroglycerintrischwefligsäure.

Glycerinbisulfhydrat löst sich kaum in *Wasser*, leicht in wässrigem *Kali* und *Hydrothion-Schwefelkalium*, durch Kohlensäure fällbar. Aus seiner weingeistigen Lösung fällen *Metallsalze* käsige Niederschläge, = $C^6H^6M^2S^4O^2$, welche bei Anwendung von Chlormetallen chlorhaltig sind, aber durch aufeinanderfolgendes Waschen mit verdünnter Soda und mit Essigsäure chlorfrei erhalten werden. Sie schmelzen meist unter 100° zu zähen, beim Erkalten spröden Massen, lösen sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und werden schwierig durch Salzsäure, leicht durch Hydrothion-Schwefelkalium zerlegt.

Bleioxydverbindung. — Lebhaft gelbes Pulver, welches gegen 100° zur gelben undurchsichtigen Masse zusammensintert.

			Carius.
6 C	36	10,92	10,65
6 H	6	1,82	1,70
2 Pb	207	62,96	62,44
4 S	64	19,43	19,63
2 O	16	4,87	5,58
$C^6H^6Pb^2S^4O^2$	329	100,00	100,00

Kupferoxydverbindung. — Graugrünes Pulver, nach dem Schmelzen bei 90^0 hellbraungrüne durchsichtige Masse.

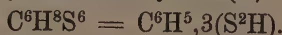
			Carius.
$C^6H^6O^2$	58	31,28	
2 Cu	63,4	34,20	33,93
4 S	64	34,52	34,66
$C^6H^6Cu^2S^4O^2$	185,4	100,00	

Quecksilberoxydverbindung. — Weisser Niederschlag, welcher gegen 90^0 schmilzt und gegen 100^0 grau wird.

			Carius.
$C^6H^6O^2$	58	18,03	
2 Hg	200	62,10	61,77
4 S	64	19,87	20,09
$C^6H^6Hg^2S^4O^2$	322	100,00	

Glycerinbisulfhydrat löst sich leicht in absolutem *Weingeist,* durch Wasser fällbar.

* Glycerintrisulfhydrat (V, 179).



$C^6H^8S^6 = C^6H^5,3(S^2H)$.

Carius. *Ann. Pharm.* 124, 236.

Wird unter Anwendung von Trichlorhydrin wie Glycerinmonosulfhydrat erhalten, doch werden bei zu langem Kochen des Trichlorhydrins mit weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium oder bei zu wenig des letzteren auch kohlenstoffreichere Producte gebildet, welche sich mit dem Chlorkalium aus der weingeistigen Lösung scheiden. Man reinigt durch Auflösen in absolutem Weingeist und Fällen der abgegossenen Lösung mit Wasser.

Farblos, dünnflüssiger als Glycerin. Riecht unangenehm ätherisch. Spec. Gew. bei $14^0 4 = 1,391$.

			Carius.
6 C	36	25,71	25,60
8 H	8	5,71	5,58
6 S	96	68,58	68,22
$C^6H^8S^6$	140	100,00	99,40

Bildet beim Erhitzen unter Austritt von Hydrothion die Verbindung $C^6H^6S^4$, welche, wie Glycerintrisulfhydrat selbst, durch nicht überschüssige Salpetersäure zu einer eigenthümlichen Säure oxydirt wird, mehr Salpetersäure bildet Glycerinmonoschwefligsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure.

Löst sich nicht in *Wasser* und wenig in *Hydrothion-Schwefelkalium.* Aus seiner weingeistigen Lösung fällen *Metallsalze* käsige Niederschläge = $C^6H^5M^3S^6$, welche sich denen des Glycerinbisulfhydrats ähnlich verhalten.

Bleiverbindung. — Schön gelb, sintert gegen 100^0 zusammen.

			Carius.
C^6H^5	41	9,16	
3 Pb	310,5	69,42	69,02
6 S	96	21,42	21,64
$C^6H^5Pb^3S^6$	447,5	100,00	

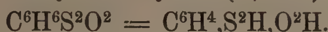
Kupferoxydverbindung. — Schmutzig blaugrün, sintert bei 100⁰ zusammen und wird braun.

			Carius.
6 C	36	15,51	15,66
5 H	5	2,15	2,25
3 Cu	95,1	40,98	40,56
6 S	96	41,36	41,17
$C^6H^5Cu^3S^6$	232,1	100,00	99,64

Die gelbliche, nicht ohne Zersetzung schmelzbare *Silberverbindung* hält 69,90 Proc. Metall (Rechn. = 70,28 Proc. Ag).

Glycerintrisulfhydrat löst sich leicht in absolutem *Weingeist*, durch Wasser und durch *Aether* fällbar.

* Glycidsulfhydrat (V, 179).


$C^6H^6S^2O^2 = C^6H^4,S^2H,O^2H.$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 65; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 240.

Epichlorhydrin wirkt auf weingeistiges Hydrothion-Schwefelkalium heftig ein, entfärbt die Lösung und erzeugt ein Oel, welches nach dem Abdestilliren des Weingeists zurückbleibt, und nach Zusatz von Wasser zum Rückstande allmählich zur festen durchscheinenden elastischen Masse wird.

Diese hält 35,7 Proc. Schwefel, obiger Formel entsprechend (Rechn. = 35,5 Proc. S), sie riecht schwach, widrig, wird nicht durch heisse Salzsäure verändert, durch Salpetersäure oxydirt, löst sich nicht in Wasser und Aether, wenig in kaltem und mehr in heissem Weingeist, welche Lösung viele Metallsalze fällt.

* Glycerinmonoschwefligsäure (V, 179).


$C^6H^8S^2O^{10} = 2(O^2H),C^6H^5,S^2O^4,(O^2H).$

Carius. *Ann. Pharm.* 124, 226.

Richtiger als *Glycerinmonoschwefelsäure* zu bezeichnen.

Wird durch Oxydation von Glycerinmonosulfhydrat (auch von Glycerinbisulfhydrat und - Trisulfhydrat erhalten.

Man erwärmt 1 At. Glycerinmonosulfhydrat mit 2 At. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und dem gleichen Maass Wasser, wobei sich das Sulfhydrat unter Freiwerden von Salpetergas in eine schaumige Masse verwandelt und bei längerem Erwärmen löst; engt ein, verdünnt mit Wasser und versetzt, falls sich noch Flocken ausscheiden, mit wenig Salpetersäure, bis der beim Abdampfen bleibende Rückstand sich völlig in Wasser löst. Durch Neutralisiren der warmen Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, Behandeln des Filtrats mit Hydrothion und Einengen wird die Säure als schwach gefärbtes Gummi

erhalten, welches sich erst weit über 100° mit Geruch nach Caramel und verbrennendem Papier zersetzt.

Die Säure zerfliesst an feuchter Luft. Ihre wässrige Lösung wird durch Kochen nicht verändert. Ihre *Salze*, aus der Säure und kohlensauren Salzen, sind $C^6H^7MS^2O^{10}$, nur ein Bleisalz mit 3 At. Metall, $= C^6H^5M^3S^2O^{10}$, wird erhalten. Die Salze sind schwer krystallisirbar, erst durch Erhitzen über 120° zersetzbar, wobei sie schmelzen, verkohlen und sich stark aufblähen.

Kalisalz. — $C^6H^7KS^2O^{10}$. Mikroskopische Nadeln oder zerfliessliches Gummi mit 20,58 Proc. Kalium. (Rechn. = 20,18 Proc. K).

Barytsalz. — Kleine Nadeln, welche an der Luft feucht werden. — Beim Erwärmen mit 2 At. Fünffach-Chlorphosphor werden Salzsäure, Chlorphosphorsäure und eine zähe Chlorverbindung erhalten, aus welcher Alkalien Chlormetall und Glycerinmonoschwefligsäure bilden; überschüssiger Fünffach-Chlorphosphor erzeugt Trichlorhydrin. $C^6H^7BaS^2O^{10} + 4PCl^5 = S^2O^2Cl^2 + C^6H^5Cl^3 + 2HCl + BaCl + 4PCl^3O^2$.

	Barytsalz.		CARIUS.
6 C	36	16,11	16,14
7 H	7	3,13	3,20
Ba	68,5	30,65	30,75
2 S	32	14,32	14,49
10 O	80	35,79	35,42
$C^6H^7BaS^2O^{10}$	223,5	100,00	100,00

Bleisalz. a. *Drittel.* — Wird aus den wässrigen Salzen durch Bleiessig in schweren Flocken gefällt, welche bald körnig werden und aus der Luft keine Kohlensäure aufnehmen. Löst sich in Essigsäure, durch Ammoniak fällbar, nicht in Wasser und Weingeist.

	Bei 120°.		CARIUS.
6 C	36	7,76	7,70
5 H	5	1,08	1,26
3 Pb	324	67,04	66,24
2 S	32	24,12	
10 O	80		
$C^6H^5Pb^3S^2O^{10}$	477	100,00	

b. *Einfach.* — Kurze Nadeln, welche sich bei 130° nicht zersetzen.

			CARIUS.
$C^6H^7O^{10}$	123	47,56	
Pb	104	40,07	39,74
2 S	32	12,37	12,50
$C^6H^7PbS^2O^{10}$	259	100,00	

Kupferoxydsalz. — Grüne durchscheinende Masse, in Wasser mit tief grüner Farbe leicht löslich.

Aus der wässrigen Säure fällt *Silbersalpeter* graue Körner, welche in heissem Wasser erweichen und Metall abscheiden.

* Pyroglycerintrischwefligsäure (V, 179).



$C^{12}H^{12}S^6O^{20} = 2(C^6H^5),3(S^2O^4),2(O^2H)$.

Carius. *Ann. Pharm.* 124, 235.

Wird mittelst Salpetersäure aus Glycerinbisulfhydrat oder aus dem durch Erhitzen von Glycerinbisulfhydrat entstehenden schwefelhaltigen Pyroglycerin, wie Glycerinmonoschwefligsäure erhalten.

Zerfliessliches Gummi, dessen wässrige Lösung sich beim Kochen nicht zersetzt. Wird durch überschüssige Salpetersäure in Glycerinmonoschwefligsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure verwandelt.

Bildet zerfliessliche, in Weingeist unlösliche Salze = $C^{12}H^{10}M^2S^6O^{20}$. Das *Barytsalz* hält 28,7 Proc. Ba (Rechn. 28,84 Ba), es bildet beim Erwärmen mit überschüssigem Fünffachchlorphosphor Trichlorhydrin, Chlorphosphorsäure, Chlorthionyl und Chlorbarium. — Das *Kupferoxydsalz* hält 15,46 Proc. Kupfer und 23,92 Schwefel (Rechn. = 15,80 Cu und 23,92 S.). — Das *Bleioxydsalz* bildet luftbeständige mikroskopische Nadeln, deren wässrige Lösung durch Bleiessig gefällt wird.

			Carius.
12 C	72	13,20	13,11
10 H	10	1,83	1,70
2 Pb	207	38,03	37,96
6 S	96	17,61	
20 O	160	29,33	
$2C^6H^5,Pb^2S^6O^{20}$	545	100,00	

* Schwefelhaltige Pyroglycerine (V, 179).

Carius. *Ann. Pharm.* 124, 240.

Durch Erhitzen der 3 Glycerinsulfhydrate werden unter Austritt von Hydrothion und Wasser schwefelhaltige Pyroglycerine erzeugt:

a. Aus Glycerinmonosulfhydrat durch Erhitzen auf 125°. $2C^6H^8S^2O^4 = 2(C^6H^5),H^2S^2O^6 + H^2S^2 + H^2O^2$.

b. Aus Glycerinbisulfhydrat bei 130°. $2C^6H^8S^4O^2 = 2(C^6H^5),H^2S^6O^2 + H^2S^2 + H^2O^2$.

c. Aus Glycerintrisulfhydrat bei 140°. $C^6H^8S^6 = C^6H^6S^4 + H^2S^2$.

Die Bildung dieser Verbindungen beginnt schon unter 100° oder beim Kochen ihrer weingeistigen Lösungen, aus Glycerinbisulfhydrat wird bei unvollständiger Oxydation mit Salpetersäure dasselbe Product erzeugt.

Es sind blasige, in der Wärme lederartige, nach dem Trocknen eingetrocknetem Eiweiss ähnliche Massen, welche sich nicht in Wasser und Aether, kaum in kochendem absoluten Weingeist lösen.

Aus Biglycerinsulfhydrat.			Carius.	Aus Triglycerinsulfhydrat.			Carius.
12 C	72	36,73	36,71	6 C	36	33,96	33,86
12 H	12	6,12	6,15	6 H	6	5,66	5,72
6 S	96	48,98	49,21	4 S	64	60,38	60,24
2 O	16	8,17	7,93				
$2C^6H^5,H^2S^6O^2$	196	100,00	100,00	C^6H^5,HS^4	106	100,00	99,82

* Epiiodhydrin (V, 179).



$C^6H^5JO^2 = C^6H^4,J,O^2H$.

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 35; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 227.

Man erhitzt völlig trocknes Epichlorhydrin mit Iodkalium 2 bis 3 Tage auf 100°, vermischt mit Wasser, trennt und destillirt das abgeschiedene Oel, wobei man nicht über 185° erhitzt und aus dem zwischen 160 und 180° übergehenden Antheil das Epiiodhydrin scheidet.

Dünnflüssig, von ätherartigem und Lauchgeruch, 2,03 spec. Gew. bei 13°, 167° Siedpunkt. — Färbt sich am Lichte. Vereinigt sich mit Hydriod zum schweren dickflüssigen Oel, wohl Biiodhydrin, mit Hydrobrom zu Iodbromhydrin, mit Salzsäure zu Iodchlorhydrin. — Löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser.

			Reboul.
6 C	36	19,56	19,3
5 H	5	2,72	2,8
J	127	69,02	69,4
2 O	16	8,70	8,5
$C^6H^5JO^2$	184	100,00	100,0

* Sogenanntes Iodhydrin (V, 179).

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 279; *Ann. Pharm.* 92, 311.

Sättigt man Glycerin mit Hydriodsäuregas, erhitzt im Rohr 40 Stunden auf 100° und scheidet die erzeugte neutrale Verbindung durch Behandeln mit kohlensaurem Kali und Aether, so wird Berthelot u. de Luca's Iodhydrin als nicht flüchtiger goldgelber Syrup von 1,783 spec. Gew. erhalten, welcher süss schmeckt, sich nicht in Wasser, aber in Aether und Weingeist löst. Er zerlegt sich beim Kochen mit wässriger Kalilauge sehr langsam, dabei Iodkalium, Glycerin und eine flüchtige, in Aether lösliche Verbindung bildend, welche 55,2 Proc. C, 7,8 H hält, der Formel $C^6H^5O^3$ entsprechend.

	Iodhydrin.		Berthelot u. de Luca.		
12 C	72	27,91	28,0	28,2	29,6
11 H	11	4,26	4,0	4,7	4,6
6 O	48	18,60		18,8	16,5
J	127	49,23		48,3	49,3
$C^{12}H^{11}JO^6$	258	100,00		100,0	100,0

* Epibromhydrin (V, 179).



$C^6BrH^5O^2 = C^6H^4,Br,O^2H.$

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 311; *Chim. organ.* 2, 132.
Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 32; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 227; *Lieb. Kopp* 1860, 458.

Glycide bromhydrique.

Bildung. 1. Aus Bibromhydrin durch Kalilauge. Reboul. Wird die beim Einwirken von Dreifach- oder Fünffach-Bromphosphor auf Glycerin übergehende Flüssigkeit mit Kalilauge geschüttelt und rectificirt, so geht viel Epibromhydrin über. Berthelot. — 2. Das durch directe Vereinigung von Aceton mit Brom entstehende Zweifach-Bromaceton, $C^6H^6O^2,Br^2$, zerlegt sich beim Destilliren unter Bildung von Epibromhydrin und dem isomeren Brompropionyl, von Acrol und Hydrobrom-Acrol; durch

festes Aetzkali werden dieselben Substanzen oder statt derselben Acrol, Aceton und Epibromhydrin erhalten. LINNEMANN. (*Ann. Pharm.* 125, 307). S. auch *Suppl.* 263.

Darstellung. Man tropft conc. Kalilauge in Bibromhydrin, oder in das rohe Bibromhydrin, welches man beim Erhitzen von Glycerin mit Dreifach-Bromphosphor als schwere Oelschicht erhält, verdünnt den entstandenen Brei mit Wasser, wäscht, trocknet und destillirt das sich abscheidende Oel. REBOUL.

Eigenschaften. Neutrale leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,615 spec. Gew. bei 14°; 5,78 Dampfdichte bei 178° (Rechn. = 4, 75); 138°, BERTHELOT u. DE LUCA, 138 bis 140° Siedpunct. REBOUL. Riecht ätherartig, schmeckt durchdringend.

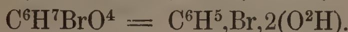
			BERTHELOT u. DE LUCA.
6 C	36	26,28	25,8
5 H	5	3,65	3,3
Br	80	58,39	58,4
2 O	16	11,68	12,5
$C^6H^5BrO^2$	137	100,00	100,0

Isomer mit Hydrobrom-Acrol (*Suppl.* 546).

Vereinigt sich mit rauchender *Hydriodsäure* zu Iodbromhydrin, mit *Salzsäure* zu Bromchlorhydrin. REBOUL. — *Fünffach-Bromphosphor* bildet Tribromhydrin und verkohlt einen Theil unter Entwicklung von Gasen, welche aus viel Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Propylen bestehen. — Wässriges *Kali* bewirkt bei 112-stündigem Erhitzen auf 100°, feuchtes *Silberoxyd* bewirkt rascher Zerlegung zu Brommetall und Glycerin. BERTHELOT u. DE LUCA.

Epibromhydrin löst sich in *Aether* und *Weingeist.*

* Monobromhydrin (V, 179).



$$C^6H^7BrO^4 = C^6H^5,Br,2(O^2H).$$

BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 304; *Ann. Pharm.* 101, 67.

Entsteht neben anderen Producten beim Destilliren von Dreifach-Bromphosphor mit Glycerin.

Man fügt allmählich zu 500 Gr. erkältetem Glycerin 500 bis 600 Gr. Dreifach-Bromphosphor, und destillirt nach 24-stündigem Stehen bis zum Aufblähen und anfangendem Verkohlen des Rückstandes, wo 2 Schichten Destillat erhalten werden, eine obere wässrige und eine untere, in Wasser unlösliche.

a. Beim Erhitzen im Wasserbade lässt das Destillat *Acrol* übergehen;
b. Neutralisirt man den Rückstand mit Kalk oder Kalilauge, scheidet die Schichten und schüttelt die wässrige mit Aether, so nimmt dieser die flüchtigeren Verbindungen, besonders *Epibromhydrin* auf;
c. Die untere Schicht wird mit Stücken Kali behandelt; sie hält besonders Epibromhydrin, *Bibromhydrin* und *Hemibromhydrin.*
d. Der bei der ersten Destillation in der Retorte gebliebene Rückstand mit kohlensaurem Kali übersättigt und mit Aether geschüttelt, giebt an diesen *Monobromhydrin,* Bibromhydrin und anderes ab.

Aus diesen Producten werden die genannten Verbindungen durch gebrochene Destillation geschieden, wobei man das Destillat wiederholt mit

Stücken Kalihydrat behandelt. Die Destillation ist bis zu 240° unter gewöhnlichem Luftdruck, dann bei 0,01 Meter Quecksilberdruck vorzunehmen, wo zwischen 120 und 160° besonders Bibromhydrin, zwischen 160 und 200° die *phosphorhaltige Verbindung* $C^{12}H^9Br^2P$ und Monobromhydrin übergehen, als bei 220° nicht flüchtige Verbindung *Hexaglycerin-Bromhydrin* mit Anderem bleibt.

Eigenschaften. Neutrales Oel von scharfem Gewürzgeschmack, welches bei 0,01 Meter Quecksilberdruck gegen 180° übergeht, sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt und bei 112-stündigem Erhitzen mit Kalilauge auf 100° Bromkalium und Glycerin bildet. — Löst sich in Aether.

			Berthelot u. de Luca.
6 C	36	23,22	22,0
7 H	7	4,51	3,6
Br	80	51,61	50,5 u. 51,3
4 O	32	20,66	
$C^6H^7BrO^4$	155	100,00	

Anhang zu Bromhydrin (V, 179).

(Producte aus Glycerin und Bromphosphor entstehend.)

1. * *Hemibromhydrin.* — $C^{12}H^9BrO^4$. Darstellung s. beim Monobromhydrin. — Neutrale Flüssigkeit, welche unter 200° verdampft, sich in Aether löst und durch Erhitzen mit Kalilauge in Glycerin und Bromkalium zersetzt wird. Berthelot u. de Luca (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 314).

2. * *Hexaglycerinbromhydrin.* — $C^{36}H^{27}BrO^{14}$. Scheidet sich in schwarzen Krystallen aus dem nach dem Abdestilliren der übrigen Producte bleibenden Rückstande und wird durch Waschen mit Aether gereinigt.

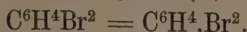
			Berthelot u. de Luca.
36 C	216	49,65	50,0
27 H	27	6,21	6,5
Br	80	18,39	18,6
14 O	112	25,75	24,9
$C^{36}H^{27}BrO^{14}$	435	100,00	100,0

3. * *Biepibromhydrophosphoril.* — $C^{12}H^9Br^2P$. — Geht bei der gebrochenen Destillation der aus Bromphosphor und Glycerin entstehenden Producte mit dem Bromhydrin über und krystallisirt auch aus den bei 240° nicht flüchtigen Antheilen. Durch Umkrystallisiren aus Vinäther zu reinigen. — Weisse glänzende Säulen, sublimirbar, durch anhaltendes Erhitzen mit Kalilauge zerlegbar und wenig löslich in Aether.

			Berthelot u. de Luca.	
			Krystall.	Destillirt.
12 C	72	26,47	25,6	26,6
9 H	9	3,32	3,4	3,1
2 Br	160	58,82	58,8	59,1
P	31	11,39		10,5
$C^{12}PH^9Br^2$	272	100,00		99,3

Vielleicht aus Epibromhydrin und Phosphorwasserstoff entstanden: $2C^6H^5BrO^2 + PH^3 - 4HO$. Berthelot u. de Luca.

* Epibibromhydrin (V, 179).



$C^6H^4Br^2 = C^6H^4,Br^2$.

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 42; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 229; *Lieb. Kopp* 1860, 461.

Glycide dibromhydrique.

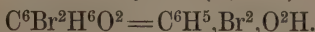
Man erwärmt Tribromhydrin mit Stücken Kalihydrat, trocknet und rectificirt das übergehende schwere Oel.

Oel von starkem Lauchgeruch, welches bei 151 bis 152° siedet und sich dabei oder am Lichte rothgelb färbt. Spec. Gew. 2,06 bei 11°. — Löst sich nicht in Wasser. Bildet mit 2 At. Brom Tetrabromglycid, mit weingeistigem Ammoniak bei 100° Hydrobrom-Ammoniak und Bibromallylamin.

			Reboul.
6 C	36	18,0	17,8
4 H	4	2,0	2,0
2 Br	160	80,0	79,6
$C^6H^4Br^2$	200	100,0	99,4

Isomer mit Zweifach-Bromallylen (*Suppl.* 546).

* Bibromhydrin (V, 179).



$C^6Br^2H^6O^2 = C^6H^5,Br^2,O^2H$.

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 313; *Chim. organ.* 2, 129. Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 32.

Bildung u. Darstellung. Beim Einwirken von Dreifach- oder Fünffach-Bromphosphor auf Glycerin. Berthelot u. de Luca. Erhitzt man Glycerin mit Dreifach-Bromphosphor bis zum Verkohlen des Rückstandes, so finden sich in der Vorlage eine wässrige und eine schwere Schicht, welche letztere besonders Bibromhydrin hält. Reboul. — Neben anderen Producten beim Behandeln von Glycerin mit Brom. Barth (*Ann. Pharm.* 124, 341).

Behandelt man wässrigen Allylalkohol mit Brom, so wird durch Aufnahme von 2 At. Brom ein schweres Oel gebildet, entweder Bibromhydrin oder ein sehr ähnlicher Körper, welchen Markownikoff vorläufig als Allylalkoholbromid unterscheidet. S. unten die Analyse. Derselbe kocht unter einiger Zersetzung bei 219°, bildet mit Kalilauge Glycerin, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder mit Natriumamalgam Allylalkohol, welches Verhalten auch Bichlorhydrin nach Reboul und Bibromhydrin nach Markownikoff zeigt. Mit in Aether gelöstem Zinkmethyl entwickelt er viel brennbares Gas und bildet eine weisse starre Masse, welche mit Wasser in brennbares Gas, Zinkoxydhydrat und das angewandte Allylalkoholbromid zerfällt. Markownikoff (*Krit. Zeitschr.* 7, 68).

Neutrale Flüssigkeit von 2,11 spec. Gew. bei 18°, 219° Siedpunkt und aetherischem Geruch.

			Berthelot u. de Luca.	Markownikoff.
6 C	36	16,50	16,7	17,89
6 H	6	2,75	2,7	3,24
2 O	16	7,36	7,2	6,77
2 Br	160	73,39	73,4	72,10
$C^6H^6Br^2O^2$	218	100,00	100,0	100,00

Bildet beim Destilliren mit *Fünffachbromphosphor* Tribromhydrin. — *Ammoniak*, welches man in weingeistiges Bibromhydrin leitet, erzeugt Hydrobrom-Ammoniak und Hydrobrom-Glyceramin ($C^6H^6Br^2O^2 + 2NH^3 = NH^4Br + C^6NH^7O^2,HBr$), beim Einleiten in (reines) Bibromhydrin wird auch Hemibromhydramid gebildet. BERTHELOT u. DE LUCA. — Conc. *Kalilauge* bildet Epibromhydrin, REBOUL; bei 112-stündigen Erhitzen auf 100° werden Bromkalium, Glycerin und eine Spur einer in Aether löslichen Materie erhalten. BERTHELOT u. DE LUCA. — *Zinn* bildet bei 140° Bromzinn und eine in Aether, nicht in Wasser lösliche Zinnverbindung.

Löst sich in *Aether*.

* Iodbromhydrin (V, 179).



$$C^6H^6JBrO^2 = C^6H^5,JBr,O^2H.$$

REBOUL. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 33; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 227.

Glycérine bromhydriodhydrique.

Epibromhydrin vereinigt sich unter heftiger Wärmeentwicklung mit rauchender Hydriodsäure zum schweren rothen Oel, welches man durch Schütteln mit sehr verdünnter Kalilauge entfärbt. Es ist dickflüssig, von 2,28 spec. Gew. bei 0°, unlöslich in Wasser und zersetzt sich bei 210° unter Freiwerden von Iod. — Hält 14,5 Proc. C, 2,6 H (Rechn. = 13,6 C, 2,3 H).

* Tribromhydrin (V, 179).



$$C^6H^5Br^3 = C^6H^5,Br^3.$$

BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 304; *Ann. Pharm.* 101, 76; *Chim. organ.* 2, 129.

Wird durch Destilliren von Bibromhydrin oder Epibromhydrin mit Fünffach-Bromphosphor gebildet, und durch Behandeln des Destillats mit Wasser und Destilliren gesondert. Dabei geht gegen 175 bis 180° Tribromhydrin, gegen 210° die Verbindung $C^6H^7Br^3O^2 = C^6H^5Br^3,H^2O^2$ über, welche, wie auch Tribromhydrin, mit feuchtem Silberoxyd bei 100° Glycerin bildet.

Tribromhydrin ist eine schwere, an der Luft etwas rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser langsam zersetzt wird, beim Erhitzen mit Kupfer, Iodkalium und Wasser auf 275° Propylen und Propylwasserstoff bildet. BERTHELOT. Mit weingeistigem Ammoniak erzeugt sie Bibromallylamin und Hydrobrom-Ammoniak, mit festem Kalihydrat Epibibromhydrin, zugleich auch etwas Acrol. REBOUL. (*N. Ann. Chim. Phys.* 60, 42).

			Berthelot u. de Luca.				Berthelot u. de Luca.
6 C	36	12,81	11,0	6 C	36	12,04	12,2
5 H	5	1,78	2,1	7 H	7	2,34	2,7
3 Br	240	85,41	86,2	3 Br	240	80,27	79,0
				2 O	16	5,35	6,1
$C^6H^5Br^3$	281	100,00	99,3	+ 2HO	299	100,00	100,0

Isomer mit Dreifach-Bromallyl (*Suppl.* 547), Hydrobrom-Bibrompropylen (*Suppl.* 637) und Zweifach-Brom-Monobrompropylen (*Suppl.* 635).

* Tetrabromglycid (V, 179).



$C^6H^4Br^4 = C^6H^4,Br^4.$

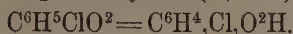
Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 45; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 231.

Wird durch Vereinigung von Epibibromhydrin mit 2 At. Brom gebildet. — Spec. Gew. 2,64; kocht bei 250 bis 252° unter Ausgabe von Hydrobrom.

			Reboul.
6 C	36	10,00	10,1
4 H	4	1,11	1,2
4 Br	320	88,89	89,4
$C^6H^4Br^4$	360	100,00	100,7

Isomer mit Hydrobrom-Tribrompropylen (*Suppl.* 638), Vierfach-Bromallylen (*Suppl.* 546) und Cahours' Verbindung (*Suppl.* 592).

* Epichlorhydrin (V, 179).



$C^6H^5ClO^2 = C^6H^4,Cl,O^2H.$

Berthelot (1855). *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 299; *Chim. organ.* 2, 121; *Lieb. Kopp* 1855, 627.
Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 5; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 218; *Lieb. Kopp* 1860, 454.
Lourenço. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 299.
Truchot. *Compt. rend.* 61, 1170; *J. pr. Chem.* 97, 438. — *Compt. rend.* 63, 273; *Krit. Zeitschr.* 9, 513.

Glycide chlorhydrique. Hydrochlor-Glycidäther.

Bildung. Beim Zerlegen von Bichlorhydrin (oder von Acetobichlorhydrin) mit Kalihydrat. $C^6H^6Cl^2O^2 + KO,HO = C^6H^5ClO^2 + KCl + H^2O^2$. Reboul. In ähnlicher Weise wohl bei Berthelot's Verfahren, welcher Bichlorhydrin mit Salzsäuregas oder wässriger Salzsäure erhitzte und das Product mit Kali oder Kalk neutralisirte. — Findet sich unter den Producten, welche Fünffachchlorphosphor aus Glycerin erzeugt. Berthelot.

Darstellung. Man tropft in 500 Cubicc. Bichlorhydrin, oder einfacher in ebensoviel des zwischen 180 und 220° übergehenden Gemenges von Bichlorhydrin und Acetobichlorhydrin, welches bei Darstellung von Bichlorhydrin (*Suppl.* 711) erhalten wird, die warme Lösung von 350 Gr. Kalihydrat in möglichst wenig Wasser, wo sich das Gemenge erhitzt und Chlorkalium absetzt. Das nach einigen Stunden Ruhe abgeschiedene Oel wird der gebrochenen Destillation unterworfen, bei welcher man den unter 165° übergehenden Antheil für sich auffängt, durch eine zweite Destillation in einen

unter 140° und in einen zwischen 140 und 160° siedenden Antheil sondert. Aus den niedriger siedenden Producten wird durch Rectificiren Epichlorhydrin von 118° Siedpunkt erhalten, die höher siedenden mit dem in der Retorte bleibenden Rückstande nochmals der Behandlung mit Kalihydrat unterworfen, liefern ebenfalls davon. REBOUL. CARIUS (*Ann. Pharm.* 134, 73) zerlegt Bichlorhydrin mit groben Stücken käuflichen Natronhydrats.

Eigenschaften. Leicht bewegliches farbloses Oel von 1,194 spec. Gew. bei 11°, REBOUL, 1,2 bis 1,3 spec. Gew. BERTHELOT. Siedet bei 118 bis 119°, REBOUL, zwischen 120 und 130°. BERTHELOT. Dampfdichte = 3,21 (Rechn. = 3,19). REBOUL. Neutral. Riecht nach Aether und Chloroform. Schmeckt süss, dann brennend. REBOUL.

			BERTHELOT.	REBOUL.
6 C	36	38,92	38,1	38,6
5 H	5	5,41	5,4	5,4
Cl	35,5	38,37		38,6
2 O	16	17,30		17,4
$C^6H^5ClO^2$	92,5	100,00		100,0

Isomer mit Monochloraceton (*Suppl.* 267). Aber dieses letztere wird durch Salzsäure und Zink in Aceton, durch feuchtes Silberoxyd in Ameisensäure, Essigsäure und Glycolsäure verwandelt, ist also nicht mit Epichlorhydrin einerlei. LINNEMANN (*Ann. Pharm.* 134, 170). Auch mit Hydrochlor-Acrol (*Suppl.* 549) isomer.

Zersetzungen. Epichlorhydrin, durch Mindergehalt von 2 At. Wasser vom Chlorhydrin unterschieden, durch Austritt von 1 At. Salzsäure aus Bichlorhydrin entstanden, vermag sich mit Wasser, Alkoholen, Säuren und Säureanhydriden zu Chlorhydrin oder entsprechenden abgeleiteten Verbindungen, mit Wasserstoffsäuren, Säurechloriden, Bromvinafer zu Bichlorhydrin oder entsprechenden Verbindungen zu vereinigen.

1. *Wasser* erzeugt bei 36-stündigem Erhitzen auf 100° Chlorhydrin; durch weitere Zersetzung des Chlorhydrins werden auch Glycerin und Salzsäure und, indem letztere auf Epichlorhydrin wirkt, Bichlorhydrin gebildet. Bildung des Chlorhydrins: $C^6H^5ClO^2 + H^2O^2 = C^6H^7ClO^4$; des Glycerins: $C^6H^7ClO^4 + H^2O^2 = C^6H^8O^6 + HCl$; des Bichlorhydrins: $C^6H^5ClO^2 + HCl = C^6H^6Cl^2O^2$. REBOUL. — 2. Beim Erhitzen mit *Mylalkohol* auf 200° werden Amylchlorhydrin, weniger reichlich Biamylglycerin und Bichlorhydrin gebildet. Bildung des Amylchlorhydrins: $C^6H^5ClO^2 + C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4$; des Biamylglycerins: $C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4 + C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^62(C^{10}H^{11})O^6 + HCl$. — *Weingeist* bildet bei 10-stündigem Erhitzen auf 180° ein bei 188° siedendes Gemenge von Aethylchlorhydrin, Biäthylglycerin und Bichlorhydrin, nicht durch gebrochene Destillation zu scheiden. REBOUL. Dabei (bei 200°) wird auch Hydrochlor-Biäthyl-Pyroglycerin gebildet. LOURENÇO. — 3. *Eisessig*, welchen man mit seinem Maass Epichlorhydrin einige Stunden auf 100° erhitzt, erzeugt Acetochlorhydrin. $C^6H^5ClO^2 + C^4H^4O^4 = C^6H^6(C^4H^3O^2)ClO^4$. REBOUL. — 4. Vierstündiges Erhitzen von Epichlorhydrin mit *Essiganhydrid* auf 180° liefert Biacetochlorhydrin, 20-stündiges Erhitzen auf 200° auch ein 2. Product, aus 1 At. Epi-

chlorhydrin und 2 At. Essiganhydrid gebildet, welches bei 20 Millim. Quecksilberdruck bei 240° destillirt. Biacetochlorhydrin = $C^6H^5ClO^2$, $C^8H^6O^6$ oder $C^6H^52(C^4H^3O^2)ClO^4$; 2. Product = $C^6H^5ClO^2,2C^8H^6O^6$. TRUCHOT.

5. Vereinigt sich unter Freiwerden von Wärme mit *Hydriod* zu Iodchlorhydrin, mit *Hydrobrom* zu Bromchlorhydrin, mit *Salzsäure* zu Bichlorhydrin. REBOUL. — 6. Durch Erhitzen mit *Bromvinafer* wird *Aethylbromchlorhydrin* als schweres, in Wasser unlösliches Oel von 186 bis 188° Siedpunkt erhalten, welches aus gleichen Atomen beider Verbindungen entstanden ist. $C^6H^5ClO^2 + C^4H^5Br = C^6H^5,Br,Cl,(O^2C^4H^5)$. REBOUL u. LOURENÇO (*Compt. rend.* 52, 466; *Ann. Pharm.* 119, 238).

7. *Chloracetyl* vereinigt sich bei längerem Stehen oder beim Erhitzen auf 100° mit seinem Aequivalent Epichlorhydrin zu Acetobichlorhydrin. Entsprechend wirken andere Chloride. $C^6H^5ClO^2 + C^4H^3O^2,Cl = C^6H^5,Cl^2,(O^2,C^4H^3O^2)$. TRUCHOT (*Compt. rend.* 61, 1170; *Par. Soc. Bull.* 5, 447). Hat man 30 Stunden auf 100° erhitzt, so folgt beim Destilliren nach dem Acetobichlorhydrin unter 20 Millim. Quecksilberdruck bei 190° Biglycerin-Acetotrichlorhydrin = $2C^6H^5,C^4H^3O^2,Cl^3O^4$, bei 230° Triglycerin-Acetotetrachlorhydrin = $3C^6H^5,C^4H^3O^2,Cl^4O^6$, von welchen Verbindungen sich die erstere vom Biglycerinalkohol, $2C^6H^5,4(O^2H),O^2$ die letztere vom Triglycerinalkohol $3C^6H^5,5(O^2H),O^4$, ableitet. TRUCHOT (*Compt. rend.* 63, 273; *Krit. Zeitschr.* 9, 513).

8. *Vitriolöl* wirkt heftig auf Epichlorhydrin und erzeugt bei langsamem Eintropfen ohne Freiwerden von Salzsäure eine klebrige Masse, vielleicht eine gepaarte Schwefelsäure haltend. REBOUL. — 9. Wässrige *unterchlorige Säure* bildet einerseits durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat Bichlorhydrin des Propylphycits = $C^6H^6Cl^2O^4$, andererseits durch Addition von Salzsäure Bichlorhydrin. CARIUS.

10. *Fünffachchlorphosphor* erzeugt Trichlorhydrin, *Fünffachbromphosphor* das entsprechende Bibromchlorhydrin. $C^6H^5ClO^2 + PCl^5 = C^6H^5Cl^3 + PCl^3O^2$. *Dreifachchlorphosphor* wirkt in gleicher Weise, ist die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen, so färbt sich der Rückstand plötzlich und entwickelt durchdringenden Lauchgeruch. Löst man ihn in Kalilauge und fällt mit Salzsäure, so scheidet sich eine visquöse Säure ab, deren Barytsalz krystallisirt. — *Iodphosphor* lässt beim Erhitzen mit Epichlorhydrin Iod und Iodpropylen übergehen, wobei ein reichlicher schwarzer Rückstand bleibt. REBOUL.

11. Wässriges *Ammoniak* verdickt Epichlorhydrin und löst es nach einigen Tagen, durch Neutralisiren mit Salzsäure werden Salmiak und ein amorphes Salz erhalten, aus welchem sehr conc. Kalilauge eine rothgefärbte in Wasser lösliche amorphe Base scheidet. — Beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 100° wird Epichlorhydrin zum festen weissen Gummi, welches an kochendes Wasser Salmiak abgiebt. Es verkohlt erst bei starker Hitze, entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, löst sich nicht in Wasser, Weingeist, Aether, nicht in Alkalien und Säuren und ist nach der Gleichung: $2C^6H^5ClO^2 + 2NH^3 = NH^4Cl + C^{12}ClH^{12}NO^4$ gebildet. REBOUL.

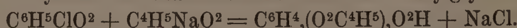
	Hemichlorhydramid.			Reboul.
12	C	72	43,50	43,1
12	H	12	7,25	7,5
	Cl	35,5	21,45	20,9
	N	14	8,46	
4	O	32	19,34	
	$C^{12}ClH^{12}NO^4$	165,5	100,00	

Also dem Hemibromhydramid (*Suppl.* 720) entsprechend.

12. *Kalihydrat* bildet bei 100° Glycerin. Berthelot. — *Natriumamalgam* reducirt ätherisches Epichlorhydrin bei Gegenwart von Wasser zu Isopropylalkohol (*Suppl.* 576) und erzeugt auch condensirte Producte. H. L. Buff (*Briefl. Mittheil.*).

13. Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit *Natriumalkoholat* werden Biäthylglycerin, Reboul, auch Triäthyl-Pyroglycerin und Quadriäthyl-Triglycerin erhalten. Nach Lourenço in folg. Weise:

a. Epichlorhydrin und Natriumalkoholat bilden Aethylglycid und Kochsalz.



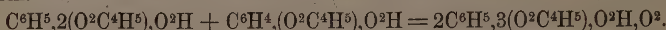
$$C^6H^5ClO^2 + C^4H^5NaO^2 = C^6H^4,(O^2C^4H^5),O^2H + NaCl.$$

b. Aethylglycid vereinigt sich mit Weingeist zu Biäthylglycerin.



$$C^6H^4,(O^2C^4H^5),O^2H + C^4H^6O^2 = C^6H^5,2(O^2C^4H^5),O^2H.$$

c. Biäthylglycerin vereinigt sich mit 1 At. Aethylglycid zu Triäthyl-Pyroglycerin.



$$C^6H^5,2(O^2C^4H^5),O^2H + C^6H^4,(O^2C^4H^5),O^2H = 2C^6H^5,3(O^2C^4H^5),O^2H,O^2.$$

d. Oder mit 2 At. Aethylglycid zu Quadriäthyl-Triglycerin.



$$C^6H^5,2(O^2C^4H^5),O^2H + 2[C^6H^4,(O^2C^4H^5),O^2H] = 3C^6H^5,4(O^2C^4H^5),O^2H,O^4.$$

14. *Hydrothion-Schwefelkalium* bildet Glycerinmerkaptan. — 15. *Chlorzink* erhitzt sich mit Epichlorhydrin, verkohlt und giebt Salzsäure aus, beim Erkälten wird eine Verbindung beider Körper erhalten. Reboul. — 16. Vereinigt sich beim Erhitzen mit *Biäthylglycerin* zu Hydrochlor-Biäthyl-Pyroglycerin. Lourenço.

Löst sich nicht in *Wasser.* Verbindet sich nicht mit *2-fach-schwefligsauren Alkalien.* Reboul. — Löst sich in *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen.

* Monochlorhydrin (V, 179).



$$C^6H^7ClO^4 = C^6H^5,Cl,2(O^2H).$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 296; *Chim. organ.* 2, 116.
Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 50.
Lourenço. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 320.

Chlorhydrin. Glycérine chlorhydrique.

Bildung. 1. Beim Einleiten von Salzsäuregas in warmes Glycerin und längeres Erhitzen auf 100°, neben Bichlorhydrin u. a. Prod. Berthelot. — 2. Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Wasser. Reboul.

Man erhitzt 1 Maass Epichlorhydrin mit 1/2 Maass Wasser 36 Stunden auf 100°, wo sich die getrennten Schichten vereinigen und ein Gemenge ent-

steht, welches Wasser, Epichlorhydrin, Bichlorhydrin, Glycerin und Monochlorhydrin hält. Der gebrochenen Destillation unterworfen, lässt es Wasser und Epichlorhydrin, darauf bei 190 bis 220° Mono- mit Bichlorhydrin übergehen, endlich zwischen 220 und 240° leicht rein zu erhaltendes Monochlorhydrin. Reboul.

Eigenschaften. Farbloses Oel von 1,31 spec. Gew., bei — 35° noch nicht erstarrend. Corrig. Siedpunkt = 227° Berthelot, 225 bis 230° Carius; riecht ätherartig erfrischend, schmeckt süss und stechend. Neutral. Berthelot.

			Berthelot.
6 C	36	32,58	32,9
7 H	7	6,34	6,8
Cl	35,5	32,13	30,8
4 O	32	28,95	29,5
$C^6H^7ClO^4$	110,5	100,00	100,0

Erhitzt man Chlorhydrin (oder Bichlorhydrin) lange über 160°, so werden Chlorhydrine der Polyglycerinalkohole erzeugt, welche sich nicht von einander trennen lassen. Lourenço. — Wird durch (feuchtes) *Bleioxyd* langsam und schwierig zu Glycerin und Chlorblei verseift, Berthelot; *Kalilauge* erzeugt gleichfalls Glycerin. Reboul. Trocknes Quecksilberoxyd, Bleioxyd wirken erst in der Hitze, Baryt wirkt sehr lebhaft ein, doch wurde die Verbindung $C^6H^6O^4$, das hypoth. Glycid, nicht erhalten. Reboul. — Weingeistiges *Hydrothion-Schwefelkalium* bildet Chlorkalium und Glycerinmonosulfhydrat. $C^6H^7ClO^4 + 2(KHS^2) = C^6H^7KS^2O^4 + KCl + 2HS$. Carius (*Ann. Pharm.* 122, 72). — *Natriumalkoholat* erzeugt Aethylglycerin. Reboul. — Chlorhydrin wird durch *Natriumamalgam* zu Propylglycol reducirt, wobei durch Einwirkung des entstehenden Natronhydrats auf Chlorhydrin auch Polyglyceride gebildet werden. Lourenço.

Chlorhydrin mischt sich mit seinem Maass *Wasser*, mit 8 bis 10 Maass Wasser bildet es eine sehr beständige Emulsion. — Mischt sich mit *Aether*. Berthelot.

* Epibichlorhydrin (V, 179).



$C^6H^4Cl^2 = C^6H^4,Cl^2$.

Berthelot (u. de Luca). *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 438; *Chim. organ.* 2, 121.
Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 37; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 229.
Pfeffer u. Fittig. *Ann. Pharm.* 135, 359.
Geuther. *Krit. Zeitschr.* 8, 24.

Zweifach-chlorwasserstoffsaurer Glycidäther. Bichlorglycid. Glycide bichlorhydrique.

Bildung. 1. Beim Zerlegen von Trichlorhydrin mit Kalihydrat. $C^6H^5Cl^3 = C^6H^4Cl^2 + HCl$. Reboul. — 2. Als Nebenproduct beim Einwirken von Fünffachchlorphosphor auf Bichlorhydrin. Berthelot. — 3. Neben Acroleïnchlorid und Trichlorhydrin beim Einwirken von Fünffachchlorphosphor auf Acrol. Geuther.

Man erwärmt Trichlorhydrin mit Stücken Kalihydrat (besser mit Natronhydrat, welches weniger heftig wirkt, Pfeffer u. Fittig), wobei sich die Masse erhitzt, Wasser und Epibichlorhydrin übergehen lässt, welches letztere sich als untere Schicht sammelt. Diese wird durch Schütteln mit Vitriolöl, welches mit ½ Maass Wasser verdünnt ist, von etwa beigemengtem Epichlorhydrin befreit und destillirt. Reboul.

Eigenschaften. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,21 spec. Gew. bei 20° (1,21 bei 9°, Geuther); 101 bis 102° Siedpunkt. Neutral. Riecht durchdringend ätherisch und nach Lauch. Reboul.

			Reboul.	Berthelot.
6 C	36	32,43	32,2	31,0
4 H	4	3,60	3,7	3,6
2 Cl	71	63,97	64,0	66,0
$C^6H^4Cl^2$	111	100,00	99,9	100,6

Zersetzungen. Bildet beim Erhitzen mit *Salzsäure* langsam Trichlorhydrin. Reboul. — *Natrium* entwickelt aus Epibichlorhydrin Allylen, bei Gehalt an Wasser auch Propylen. Pfeffer u. Fittig. — Feuchtes *Silberoxyd* erzeugt Glycerin. Berthelot. — Erhitzt man Epibichlorhydrin mit überschüssigem *Natriumalkoholat*, so wird Hydrochlor-Aethylglycidäther gebildet. Reboul. S. auch Trichlorhydrin.

Vereinigt sich nicht mit *Iod.* Pfeffer. Bildet mit 2 At. *Chlor* Tetrachlorglycid, mit 2 At. *Brom* Bibrombichlorglycid. Pfeffer u. Fittig. Reboul.

Löst sich nicht in *Wasser*, nach allen Verhältnissen in *Weingeist* und *Aether.* Reboul.

* Epibromchlorhydrin (V, 179).



$C^6H^4BrCl = C^6H^4,BrCl.$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 40; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 230.

Glycide chlorhydrobromhydrique.

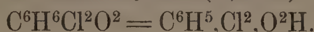
Bildet sich beim Erwärmen von Chlorbibromhydrin mit Stücken Kalihydrat und destillirt neben Wasser über, eine untere schwere Schicht im Destillat bildend. Diese wird mit Vitriolöl, welchem sein halbes Maass Wasser zugesetzt ist, geschüttelt und rectificirt.

Farblose, am Lichte sich färbende Flüssigkeit von 1,69 spec. Gew. bei 14°. Kocht unter einiger Zersetzung bei 126 bis 127°. Riecht dem Epichlorhydrin ähnlich. — Wird nicht durch Wasser von 100° verändert. — Verbindet sich mit 2 At. Brom zu Chlortribromglycid. — Natrium bildet beim Erwärmen Bromnatrium und eine durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit, aus welcher durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Iod und Kalilauge Krystalle erhalten werden. S. auch Epibichlorhydrin.

				Reboul.
6 C		36	23,15	23,1
4 H		4	2,57	2,6
Br		80	51,45	51,1
Cl		35,5	22,83	22,7
C^6H^4BrCl		155,5	100,00	99,5

Isomer mit Bromchlorallylen (*Suppl.* 551).

* Bichlorhydrin (V, 179).



$$C^6H^6Cl^2O^2 = C^6H^5,Cl^2,O^2H.$$

Berthelot. *Compt. rend.* 38, 668; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 297; *Ann. Pharm.* 92, 301. — u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 433. — *Chim. organ.* 2, 118.
Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 5.
Carius. *Ann. Pharm.* 122, 73; 124, 222; 134, 76.

Zweifach-chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther.

Bildung. 1. Bei längerem Erhitzen von Glycerin mit rauchender wässriger Salzsäure, oder (neben Monochlorhydrin) bei tagelangem Einleiten von Salzsäuregas in warmes Glycerin; viel reichlicher beim Einleiten von Salzsäure in ein warmes Gemenge von Glycerin mit Eisessig. Berthelot. — 2. Beim Einwirken von Halbchlorschwefel auf Glycerin. Carius. — 3. Epichlorhydrin vereinigt sich mit rauchender Salzsäure zu Bichlorhydrin. Reboul. — 4. Dreifach- oder Fünffach-Chlorphosphor erzeugen aus Glycerin neben anderen Producten Bichlorhydrin. Berthelot.

Darstellung. 1. Man sättigt ein Gemenge von 5 Maass Glycerin, welches man durch Erhitzen auf 170° von Wasser befreit hat, und 4 Maass Eisessig mit trocknem Salzsäuregas, wobei anfangs Wärme frei wird, später auf 100° erhitzt werden muss, und wozu auf 3 Kilogr. Glycerin die aus 9 bis 10 Kilogr. Kochsalz entwickelte Salzsäure nöthig ist. Bei der hierauf vorzunehmenden gebrochenen Destillation lässt das Product zwischen 115 und 140° Salzsäure, Essigsäure und Wasser, dann zwischen 140 und 180° Bichlorhydrin mit Essigsäure, endlich zwischen 180 und 220° Bichlorhydrin mit viel Acetobichlorhydrin und wenig Acetochlorhydrin übergehen. Man neutralisirt das mittlere, zwischen 140 bis 180° übergegangene Product mit kohlensaurem Natron, vereinigt das abgeschiedene Oel mit dem höher siedenden Antheil und unterwirft diesen zur Scheidung des Bichlorhydrins einer oft wiederholten gebrochenen Destillation. Da aber so nur schwierig alles Acetobichlorhydrin entfernt werden kann, so zerlegt man zweckmässiger das mit Acetobichlorhydrin gemengte Product nach der beim Epichlorhydrin angeführten Weise mit Kalihydrat, verwandelt das Epichlorhydrin durch Schütteln mit rauchender Salzsäure wieder in Bichlorhydrin, wäscht dieses mit kohlensaurem Natron, trocknet und destillirt. Reboul. — 2. Man setzt unter Erwärmen und Schütteln Halbchlorschwefel in kleinen Antheilen zu Glycerin, so lange noch Einwirkung stattfindet, wobei Schwefligsäure und Salzsäure entweichen, lässt erkalten, giesst am anderen Tage vom Schwefel ab, wäscht mit Wasser, wenig kohlensaurem Natron, trocknet und destillirt. Carius.

Eigenschaften. Farbloses neutrales Oel von starkem aetherartigen Geruch, 178° Siedpunkt, 1,37 spec. Gew. Erstarrt nicht bei — 35°. Berthelot.

			BERTHELOT.
6 C	36	27,88	27,6
6 H	6	4,65	5,0
2 Cl	71	55,04	53,7
2 O	16	12,43	13,7
$C^6H^6Cl^2O^2$	129	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Bildet mit *Fünffachchlorphosphor* Trichlorhydrin, mit *Fünffachbromphosphor* Brombichlorhydrin. BERTHELOT u. DE LUCA. — 2. Beim Erhitzen mit 2 At. *Brom* werden Hydrobrom und Bichlorbromhydrin des Propylphycits erzeugt. $C^6H^6Cl^2O^2 + 2Br = C^6H^5BrCl^2O^2 + HBr$. CARIUS. — 3. Kalte conc. *Kalilauge* bildet Epichlorhydrin. REBOUL. Durch anhaltendes Erhitzen mit Kalilauge auf 100° wird Glycerin erhalten. BERTHELOT. — 4. Wird durch *Natriumamalgam* schwierig angegriffen, wobei, indem das erzeugte Natronhydrat zunächst zur Wirkung kommt, Epichlorhydrin entsteht, welches dann in Allylalkohol, endlich in Isopropylalkohol verwandelt wird. LOURENÇO. — 5. Weingeistiges *Hydrothion-Schwefelkalium* erzeugt Glycerinbisulfhydrat. CARIUS. $C^6H^6Cl^2O^2 + 4KHS^2 = C^6H^6K^2S^4O^2 + 2KCl + 4HS$. — 6. Bei 24-stündigem Erhitzen von Bichlorhydrin mit weingeistigem *Cyankalium* auf 100° werden Chlorkalium und die Cyanverbindung: $C^6H^6O^2,Cy^2$ gebildet, welche letztere beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak ausgiebt und Oxypyroweinsäure = $C^{10}H^8O^{10}$ bildet. SIMPSON (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 13, 44; *Ann. Pharm.* 133, 74).

Bichlorhydrin löst sich nicht in *Wasser* und bildet beim Schütteln mit Wasser keine beständige Emulsion. — Löst sich in *Aether*. BERTHELOT.

* Iodchlorhydrin (V, 179).



$$C^6H^6JClO^2 = C^6H^5,J,Cl,O^2H.$$

REBOUL. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 29; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 225.

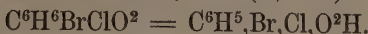
Glycérine chlorhydrojodhydrique.

Epichlorhydrin nimmt rauchende Hydriodsäure unter heftiger Wärmeentwicklung auf und bildet ein schweres rothes Oel, welches man durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge reinigt, trocknet, rectificirt und da hierbei Ioddämpfe auftreten, durch Einlegen von wenig Phosphor bei Lichtabschluss entfärbt.

Farbloses fast geruchloses Oel, welches sich am Lichte färbt. Spec. Gew. = 2,06 bei 10°, kocht bei 226° unter wenig erheblicher Zersetzung. Bildet mit conc. Kalilauge Iodkalium und Epichlorhydrin, beim Erhitzen auf 100° werden endlich auch Chlorkalium und Glycerin gebildet. — Löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether.

			Reboul.
6 C	36	16,32	16,4
6 H	6	2,72	2,7
Cl	35,5	16,10	16,5
J	127	57,59	56,8
2 O	16	7,27	7,6
$C^6H^6JClO^2$	220,5	100,00	100,0

* Bromchlorhydrin (V, 179).



$C^6H^6BrClO^2 = C^6H^5,Br,Cl,O^2H.$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 28; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 225.

Glycérine chlorohydrobromhydrique.

1. Epichlorhydrin vereinigt sich mit conc. wässriger Hydrobromsäure unter heftiger Wärmeentwicklung zum rothen Oel, welches man durch Waschen mit wässriger Soda, Trocknen und Destilliren reinigt. — 2. Zu demselben Product vereinigt sich Epibromhydrin mit Salzsäure.

Farbloses Oel von schwachem Geruch, 1,740 spec. Gew. bei 12°; 197° Siedpunkt. — Bildet (nach 1 oder nach 2 erhalten) mit conc. Kalilauge Epichlorhydrin und Bromkalium. Löst sich wenig in Wasser und nimmt etwas Wasser auf.

			Reboul.
6 C	36	20,75	20,8
6 H	6	3,46	3,6
Br	80	46,10	45,5
Cl	35,5	20,45	20,5
2 O	16	9,24	9,6
$C^6H^6BrClO^2$	173,5	100,00	100,0

* Trichlorhydrin (V, 179).



$C^6H^5Cl^3 = C^6H^5,Cl^3.$

Berthelot u. de Luca.. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 437; *Chim. organ.* 2, 119.
Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 37.
Oppenheim. *Par. Soc. Bull.* 2, 97; *Ann. Pharm.* 133, 383.
Pfeffer u. Fittig. *Ann. Pharm.* 135, 359.
Geuther. *Krit. Zeitschr.* 8, 28.
Linnemann. *Ann. Pharm.* 136, 48; 139, 17.

Von Cahours (*Compt. rend.* 31, 292) zuerst erhalten.

Bildung. 1. *Aus Glycerin.* Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Bichlorhydrin, Berthelot u. de Luca, von Dreifach- oder Fünffach-Chlorphosphor auf Epichlorhydrin. Reboul. — 2. Aus *Iodallylafer* durch Chlor oder ein Gemenge von 2-fach-chromsaurem Kali und Salzsäure. Oppenheim. — 3. Aus *Zweifach-Chlorpropylen* durch Chlor. Cahours. — 4. In gleicher Weise aus *Monochlorpropylen,* und 5. aus *Iodisopropylafer.* Linnemann. — 6. Beim Einwirken von Fünffach-Chlosphosphor auf Acrol, Metacrol oder Hydrochlor-Acrol neben Acroleïnchlorid und Epibichlorhydrin. Geuther.

Diese Bildungsweisen gaben dem Trichlorhydrin die Namen: *Dreifach-Chlorallyl, Monochlorpropylenchlorid, Zweifachgechlortes Isopropylchlorür*; Oppenheim zeigte die Einerleiheit von Dreifach-Chlorallyl, Linnemann die von Monochlorpropylenchlorid mit Trichlorhydrin.

Darstellung. 1. Man lässt ein mit Salzsäure gesättigtes Gemisch von 5 Maass Glycerin und 4 Maass Eisessig sieden, bis es 130° zeigt, schüttelt das Rückbleibende mit wässrigem kohlensauren Natron, entwässert und tropft das so erhaltene Gemenge von Bichlorhydrin mit Monochlorhydrin und Acetochlorhydrin zu 1 At. in eine Retorte, welche 1¼ At. Fünffach-Chlorphosphor hält. Nach dem Erhitzen werden Salzsäure und Chlorphosphorsäure weggewaschen und wird das ausgeschiedene Trichlorhydrin getrocknet und rectificirt. Pfeffer u. Fittig. — 2. Man leitet Chlor durch Iodallylafer, welcher mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, (da ohne Wasser das sich ausscheidende Chloriod die Röhren verstopfen könnte,) bis die aufschwimmende Schicht durch Chlor gefärbt erscheint und wäscht mit schwacher Kalilauge. Oppenheim.

Eigenschaften. Farblose neutrale Flüssigkeit, welche dem Chloroform, Berthelot, dem Chloral, Oppenheim, ähnlich riecht und bei — 10° nicht gesteht.

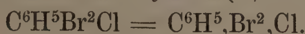
Trichlorhydrin, dargestellt aus:	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
Bichlorhydrin	155°	—	Berth. u. de Luca.
Bichlorhydrin	158°	—	Carius.
Bichlorhydrin	158°	—	Pfeffer u. Fittig.
Bichlorhydrin	145—146°	—	Linnemann.
Bichlorhydrin	—	1,40 bei 8°	Geuther.
Iodallylafer	154—157°	1,41 „ 0°	Oppenheim.
Zweifach-Chlorpropylen .	170°	1,347	Cahours.
Monochlorpropylen . . .	150—160°	1,41 „ 15°	Linnemann.
Iodisopropylafer	154—159°	1,417 „ 15°	Linnemann.
Acrol	150°	1,37 „ 9°5	Geuther.

			Berthelot u. de Luca.	Oppenheim.	Linnemann.
6 C	36	24,57	24,0	24,27	24,29
5 H	5	3,41	3,4	3,33	3,39
3 Cl	106,5	72,02	72,0	70,66	72,15
$C^6H^5Cl^3$	147,5	100,00	99,4	98,26	100,83

Zersetzungen. 1. Weingeistiges *Ammoniak* erzeugt bei 140° Salmiak und salzsaures Bichlorallylamin. Engler (*Krit. Zeitschr.* 10, 22). — 2. Bildet beim Erhitzen mit *Natrium* Biallyl und Kochsalz. Berthelot u. de Luca. — 3. Zugleich mit *Kupfer*, Iodkalium und Wasser auf 275° erhitzt, erzeugt es Propylen, Propylwasserstoff, Wasserstoff und Kohlensäure. Berthelot. — 4. Festes *Kalihydrat* erzeugt Epibichlorhydrin. Reboul. So wirkt auch *Natriumalkoholat*, doch wird durch Einwirkung des Epibichlorhydrins auf Natriumalkoholat auch Hydrochlor-Aethylglycidäther gebildet. Reboul. Beim Kochen mit 3 Th. Kalihydrat und Weingeist wird Propargyläthyläther, bei mehr Kali auch Acrol oder Aehnliches gebildet. Baeyer.

(*Ann. Pharm.* 138, 196). S. auch LINNEMANN (*Ann.* 139, 19). — 5. Bildet mit *Hydrothion-Schwefelkalium* Glycerintrisulfhydrat. CARIUS. — 6. Beim Erhitzen mit feuchtem *Silberoxyd* wird kein Glycerin (gegen BERTHELOT u. DE LUCA), aber wenig eines leicht reducirbaren Silbersalzes gebildet. GEUTHER. Dieses Salz ist ein Gemenge von propionsaurem, essigsaurem und ameisensaurem Silberoxyd, von welchen die letztere Säure dann wieder zerstört wird. LINNEMANN. — 7. *Essigsaures Natron*, Bleizucker, essigsaures Silberoxyd mit Eisessig, auch Kalk, Bleioxyd und Quecksilberoxyd wirken nicht auf erhitztes Trichlorhydrin. LINNEMANN.

* Chlorbibromhydrin (V, 179).



$$C^6H^5Br^2Cl = C^6H^5,Br^2,Cl.$$

BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 435; *Chim. organ.* 2, 141.
REBOUL. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 40.

Chlorhydrodibromhydrin.

Wird durch Behandeln von Bibromhydrin mit 5-fach-Chlorphosphor, BERTHELOT u. DE LUCA, oder von Epichlorhydrin mit 5-fach-Bromphosphor erhalten, und durch Waschen des Destillats mit kaltem Wasser und Rectificiren gereinigt. REBOUL.

Neutrale Flüssigkeit von 2,085 spec. Gew. bei 9⁰, 202 bis 203⁰ (gegen 200⁰ BERTHELOT u. DE LUCA) Siedpunkt.

			BERTHELOT u. DE LUCA.
6 C	36	15,22	16,0
5 H	5	2,11	2,1
2 Br	160	67,65	68,0
Cl	35,5	15,02	14,0
$C^6H^5Br^2Cl$	236,5	100,00	100,1

Wird durch feuchtes Silberoxyd bei 100⁰ in Glycerin verwandelt. BERTHELOT u. DE LUCA. — Wird nicht durch heisse conc. Kalilauge, aber heftig durch Stücke Kalihydrat angegriffen, wobei Epichlorbromhydrin und Wasser übergehen, Bromkalium und ein fester gelber Körper zurückbleiben, welcher in Lösungsmitteln unlöslich ist. REBOUL.

* Brombichlorhydrin (V, 179).



$$C^6H^5BrCl^2 = C^6H^5,Br,Cl^2.$$

BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 436.

Bromhydrobichlorhydrin. — Bildet sich beim Behandeln von Bichlorhydrin mit Fünffach-Bromphosphor.

Neutrale schwere Flüssigkeit von 176⁰ Siedpunkt, welche durch feuchtes Silberoxyd bei 100⁰ zersetzt wird, dabei Glycerin, etwas Kohlensäure und Krystallschuppen, vielleicht von propionsaurem Silberoxyd bildet.

			Berthelot u. de Luca.
6 C	36	18,75	17,9
5 H	5	2,60	2,7
Br	80	41,67	40,9
2 Cl	71	36,98	38,0
$C^6H^5BrCl^2$	192	100,00	99,5

* Tetrachlorglycid (V, 179).



$C^6H^4Cl^4 = C^6H^4,Cl^4$.

Pfeffer u. Fittig. *Ann. Pharm.* 135, 357; *Par. Soc. Bull.* (2) 5, 50; *Lieb. Kopp* 1865, 504.

Man leitet in erkältetes Epibichlorhydrin (*Suppl.* 709) bis zur Sättigung und bis zur beginnenden Salzsäureentwicklung trocknes Chlorgas, welches unter Freiwerden von Wärme verschluckt wird, und sondert durch gebrochene Destillation den bei 164° siedenden Theil des Products.

Farbloses Oel von ätherartigem Geruch und süssem brennenden Geschmack. Siedpunkt 164°; spec. Gew. 1,496 bei 17°. Raucht und verändert sich nicht an der Luft.

			Pfeffer.
6 C	36	19,77	19,86
4 H	4	2,19	2,20
4 Cl	142	78,04	77,98
$C^6H^4Cl^4$	182	100,00	100,04

Isomer mit Zweifach-Chlor-Bichloraceton (*Suppl.* 268).

Zersetzungen. 1. Wird durch *Natrium* unter stürmischer Gasentwicklung angegriffen, welche sich bei grösseren Mengen bis zur Explosion steigert; verdünnt man das Tetrachlorglycid mit Benzol, so wird Allylen gebildet ($C^6H^4Cl^4 + 4Na = C^6H^4 + 4NaCl$), auch ist bei Wassergehalt Propylen beigemischt. — 2. Weingeistiges *Kali* oder *Natriumalkoholat* entziehen 1 At. Salzsäure, gechlortes Bichlorglycid bildend. — 3. So wirkt auch weingeistiges *Ammoniak*, aber im Ueberschuss angewandt, erzeugt es Tetrachlorallylamin (*Suppl.* 723). — 4. *Iodkalium, Cyankalium* und *Cyanquecksilber, essigsaures Kali* wirken auch bei längerem Erhitzen nicht ein; weingeistiges Schwefelkalium bildet ein schwefelhaltiges Oel, ohne alles Tetrachlorglycid zu zersetzen.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

* Gechlortes Bichlorglycid (V, 179).



$C^6H^3Cl^3 = C^6ClH^3,Cl^2$.

Pfeffer u. Fittig. *Ann. Pharm.* 135, 357.

Weingeistiges Tetrachlorglycid erwärmt sich beim Hinzufügen von 1 At. Kalihydrat, bräunt sich und scheidet Chlorkalium aus,

nach mehrstündigem Kochen, Vermischen des Rückstandes mit Wasser, Waschen, Entwässern und Rectificiren des ausgeschiedenen Oels wird bei 142° siedendes Chlorbichlorglycid erhalten. — Wird auch durch Natriumalkoholat aus Tetrachlorglycid erzeugt.

Farbloses Oel von 1,414 spec. Gew. bei 20°. Riecht ätherartig, schmeckt brennend süss. Raucht nicht und verändert sich nicht an der Luft. — Bildet mit weingeistigem Ammoniak Tetrachlorallylamin.

			Pfeffer.
6 C	36	24,75	24,84
3 H	3	2,06	2,54
3 Cl	106,5	73,19	73,15
$C^6H^3Cl^3$	145,5	100,00	100,53

Isomer mit Isotrichlorpropylen (*Suppl.* 643).

* Chlortribromglycid (V, 179).



$$C^6H^4Br^3Cl = C^6H^4,Br^3Cl.$$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 45; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 231.

Wird durch Eintropfen von Brom in Epibromchlorhydrin bis zur Färbung erhalten. — Oel von 2,39 spec. Gew. bei 14°; bei 238° unter Ausgabe von Hydrobrom siedend. Löst sich nicht in Wasser.

			Reboul.
6 C	36	11,41	11,2
4 H	4	1,26	1,4
Cl	35,5	11,25	86,9
3 Br	240	76,08	
$C^6H^4ClBr^3$	315,5	100,00	99,5

* Bibrombichlorglycid (V, 179).



$$C^6H^4Br^2Cl^2 = C^6H^4,Br^2Cl^2.$$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 44.

Wird durch Eintropfen von Brom in Epibichlorhydrin bis zur Färbung und Destilliren erhalten. — Farblos, von 2,10 spec. Gew. bei 13° [2,17 spec. Gew. bei 11°, Geuther (*Krit. Zeitschr.* 8, 24),], 220 bis 221° Siedpunkt.

			Reboul.
6 C	36	13,28	13,2
4 H	4	1,47	1,7
2 Cl	71	26,20	84,7
2 Br	160	59,05	
$C^6H^4Br^2Cl^2$	271	100,00	99,6

* Nitroglycerin (V, 179).



$$C^6N^3H^5O^{18} = C^6H^5,3(O^2NO^4).$$

Sobrero (1847). *Compt. rend.* 24, 247; *Ann. Pharm.* 64, 398. — *Répert. Chim. appl.* 2, 400; *Krit. Zeitschr.* 1861, 76; *Lieb. Kopp* 1860, 453.
Williamson. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 7, 130; *Ann. Pharm.* 92, 305; *Lieb. Kopp* 1854, 451.
de Vrij. *N. J. Pharm.* 28, 38; *Chem. Centr.* 1855, 570; *Lieb. Kopp* 1855, 626.
E. J. Mills. *Chem. Soc.* (2) 2, 153; *Chem. News* 9, 162; *J. pr. Chem.* 94, 468; *Krit. Zeitschr.* 7, 282.
E. Kopp. *Compt. rend.* 63, 189; *Dingl.* 182, 237; *Polyt. Notizblatt* 22, 6.

Trinitroglycerin. Glonoïn oder *Pyroglycerin. Sprengöl* des Handels. *Salpeterglycerinester.*

Bildung. Aus Glycerin beim Einwirken von Salpeterschwefelsäure (V, 176).

Darstellung. Man vermischt 2 Maass Vitriolöl von 66° B. mit 1 Maass Salpetersäure von 50° B., lässt erkalten und $^1/_6$ Maass Glycerin von 31° B. einfliessen. Nach 5 bis 10 Minuten fällt man das erzeugte Nitroglycerin durch Eingiessen in Wasser und wäscht es durch wiederholtes Decantiren. Sobrero. E. Kopp. Zur Entfernung des noch anhängenden Wassers löst man in Aether, schüttelt mit Chlorcalcium und verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme. Praeger u. Bertram (*Pharm. Zeitschr.* 1854, 50; *Lieb. Kopp* 1854, 450). de Vrij. Aber bei Merck (*N. Jahrb. Pharm.* 4, 137; *Lieb. Kopp* 1855, 626) explodirte ätherisches Nitroglycerin bei nicht mehr als 100°. Ueber Darstell. s. auch Liebe (*N. Br. Arch.* 103, 158; 104, 282).

Eigenschaften. Blassgelbes Oel von 1,595 bis 1,600 spec. Gew. bei 15°. de Vrij. Krystallisirt in der Kälte in langen Nadeln. Geruchlos; schmeckt zuckerartig, brennend gewürzhaft. Wirkt giftig. S. Schuckhardt (*Zeitschr. für pract. Heilkunde u. Med.* 1866, *Heft* 1). Auch der Dampf bewirkt heftigen Kopfschmerz. — Bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung flüchtig, detonirt bei lebhaftem Kochen. Kopp. Liefert beim Verbrennen auf 1 Maass Stickgas 2 Maass Kohlensäure. Williamson.

Zersetzungen. 1. In Räumen, deren Temperatur nicht über 30° stieg, erfolgte bei längerem Aufbewahren eine *freiwillige Zersetzung*, bei welcher das Nitroglycerin sich grün färbte, salpetrige Säure und andere Gase entwickelte und allmählich unter Ausscheidung von Oxalsäurekrystallen und Bildung von Glycerinsäure verschwand. de la Rue u. Müller (*Ann. Pharm.* 109, 122). Bei der Selbstzersetzung im Sonnenlichte traten Oxalsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Blausäure und andere Producte auf. Gladstone. Es bildet sich viel Oxalsäure (und nach Church etwas Glycerin), der unzersetzte Theil verliert sein Vermögen zu explodiren. Mills.

2. Nitroglycerin vermag durch *Druck*, Stoss oder Schlag aufs heftigste zu explodiren, wobei es etwa die 6-fache Wirkung eines gleichen Gewichts Schiesspulver ausübt. S. über die Anwendung zum Sprengen Nobel (*Dingl.* 178, 349); über die Wirkungen dabei (*Dingl.* 177, 167, 168, 478 und 483; 178, 411). Bei flüssigem Nitroglycerin ist sehr heftiger Stoss nöthig, krystallisirtes explodirt weit leichter. Auch scheint bei Nitroglycerin, welches in verstopften Flaschen bewahrt

wird und auf welches die bei der freiwilligen Zersetzung entstandenen Gase drücken, schwache Erschütterung die Explosion hervorzurufen. KOPP. In Holzgeist oder absolutem Weingeist gelöst, explodirt es nicht mehr, auch nicht durch Hammerschlag, aber ein nasser Hammer scheidet es aus der Lösung und bewirkt die Explosion. STINDE (*Hamburg. Gewerbeblatt*). Ueber Handhabung von Sprengöl s. NOBEL (*Dingl.* 178, 469). Nach GLADSTONE (*Report of the British Assoc.* 1856; *J. pr. Chem.* 72, 380; *Lieb. Kopp* 1857, 479) liefert nur wasserhaltiges Glycerin explodirendes Nitroglycerin, nicht das wasserfreie. — 3. In dünner Schicht ausgegossen, lässt es sich durch einen brennenden Körper nur schwierig entzünden und *verbrennt* nur theilweis; auf einer mässig heissen Platte verdampft ein Tropfen ruhig, auf einer heisseren, aber nicht glühenden geräth er ins Kochen und detonirt heftig, auf glühendem Eisen verbrennt er ohne Geräusch. KOPP.

4. *Hydrothion* scheidet mit ätherischem Nitroglycerin viel Schwefel aus. WILLIAMSON. — 5. *Hydriodsäure* von 1,5 spec. Gew. zerlegt unter 90° in Glycerin, Stickoxyd und Wasser. MILLS. $C^6H^5(3NO^4)O^6 + 9HJ = C^6H^8O^6 + 6HO + 3NO^2 + 9J$. — 6. Wird durch *Aetzalkalien* in Glycerin und salpetersaures Salz zerlegt, ohne ein Amidoglycerin zu bilden.

Löst sich sehr wenig in *Wasser*, leicht in *Holzgeist*, *Weingeist* und *Aether*, erst bei sehr starker Kälte setzt die weingeistige Lösung Krystalle ab.

* Glyceramin (V, 179).



$C^6NH^7O^2$.

BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 317; *Chim. organ.* 2, 155.

Wird durch Einleiten von Ammoniak in weingeistiges Bibromhydrin neben Hydrobrom-Ammoniak gebildet und durch höchst conc. Kalilauge als Oel ausgeschieden, welches sich bei Zusatz von wenig Wasser wieder löst.

Das *salzsaure Salz* ist zerfliesslich und langsam in absolutem Weingeist löslich. Es verkohlt beim Erhitzen mit Horngeruch.

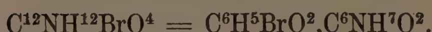
Chlorplatin-salzsaures Glyceramin. — Orangefarbene Körner, in Wasser und Weingeist, nicht in Aetherweingeist löslich.

	a.		BERTHELOT u. DE LUCA.		*b.*	
6 C	36	12,2	13,0	6 C	36	12,9
N	14	4,7	4,6	N	14	5,0
10 H	10	3,3	2,9	8 H	8	2,8
4 O	32	10,7		2 O	16	5,7
3 Cl	106,5	35,8		3 Cl	106,5	38,2
Pt	98,7	33,3	32,9	Pt	98,7	35,4
$C^6NH^9O^4$,HCl,$PtCl^2$	291,2	100,0		$C^6NH^7O^2$,HCl,$PtCl^2$	279,2	100,0

a nach BERTHELOT u. DE LUCA; *b* nach KOLBE (*Lehrbuch* 1, 845). Diese Formel erklärt besser die Bildung des Glyceramin's ($C^6H^6Br^2O^2 + 2NH^3 = C^6NH^7O^2,HBr + NH^4Br$), doch bedarf offenbar der Gegenstand weiterer Untersuchung.

Glyceramin löst sich in *Aether*, aber wird durch Aether seiner wässrigen Lösung nicht entzogen.

* Hemibromhydramid (V, 179).



$$C^{12}NH^{12}BrO^4 = C^6H^5BrO^2,C^6NH^7O^2.$$

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 317.

Beim Einleiten von Ammoniak in Bibromhydrin färbt und erhitzt sich die Flüssigkeit und scheidet einen krystallischen Niederschlag aus, welcher an Wasser Hydrobrom-Ammoniak abgiebt, dann noch mit Aether, Weingeist und Eisessig auszuziehen ist.

Gefärbte amorphe Masse, welche beim Erhitzen mit Horngeruch verkohlt.

			Berthelot u. de Luca.
12 C	72	34,27	33,5
N	14	6,67	7,4
12 H	12	5,71	5,9
Br	80	38,09	38,5
4 O	32	15,26	14,7
$C^6NH^7(C^6H^5Br)O^4$	210	100,00	100,0

* Bibromallylamin (V, 179).



$$C^{12}NH^9Br^2 = (C^6H^4Br)^2HN.$$

M. Simpson. *Phil. Mag.* (4) 16, 257; *Ann. Pharm.* 109, 362; *Compt. rend.* 46, 785; *Lieb. Kopp* 1858, 345. — *Phil. Mag.* (4) 17, 194; *Ann. Pharm.* 112, 256; *Lieb. Kopp* 1859, 380; ausführl.: *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 129.

Dibromallylammoniaque.

Bildung. Beim Erhitzen von Dreifach-Bromallyl, Simpson, von Epibibromhydrin oder Tribromhydrin, Reboul, mit weingeistigem Ammoniak. Nach Simpson, indem Dreifach-Bromallyl zunächst in Zweifach-Bromallylen übergeht: $C^6H^5Br^3 + NH^3 = C^6H^4Br^2 + NH^4Br$; dann weiter in Bibromallylamin: $2C^6H^4Br^2 + 3NH^3 = C^{12}NH^9Br^2 + 2NH^4Br$.

Darstellung. Man erhitzt 1 Maass Dreifach-Bromallyl mit 6 Maass schwach weingeistigem Ammoniakwasser 10 bis 12 Stunden auf 100°, trennt das abgeschiedene Hydrobrom-Ammoniak durch Filtriren, fällt das Filtrat mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene schwere Oel, löst es in schwacher Salzsäure, dampft das Filtrat ein und schmelzt das rückbleibende salzsaure Salz. Es wird durch Wiederauflösen in Wasser, Eindampfen des Filtrats, Waschen mit Aether und Trocknen neben Vitriolöl im Vacuum rein erhalten. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Kalilauge das Bibromallylamin als schweres Oel, welches man mit Wasser wäscht und neben Vitriolöl im Vacuum trocknet.

Eigenschaften. Schweres Oel von alkalischer Reaction, süssem und gewürzhaftem Geschmack. — Nicht ohne Zersetzung destillirbar. Bildet mit Jodvinafer Hydriod-Aethylbibromallylamin.

Im Vacuum.			Simpson. Mittel.
12 C	72	28,24	28,11
N	14	5,49	
9 H	9	3,53	3,66
2 Br	160	62,74	
$C^{12}NBr^2H^9$	255	100,00	

Löst sich sehr wenig in *Wasser*, leicht in verdünnten Säuren, ohne Kupferoxyd- und Silberoxydsalze zu zersetzen. Das *schwefelsaure Salz* ist ein schwierig krystallisirbares Gummi.

Salzsaures Salz. — Schwach gelb, wird bei längerem Erhitzen auf 100° dunkler und sublimirt theilweis bei 160°. Schmeckt süss und gewürzhaft. — Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Aus der wässrigen Lösung fällt Silbersalpeter bromfreies Chlorsilber.

	Im Vacuum.		Simpson.
12 C	72	24,69	24,10
N	14	4,80	4,87
10 H	10	3,44	3,70
Cl	35,5	12,19	12,65
2 Br	160	54,88	
$C^{12}NBr^2H^9,HCl$	291,5	100,00	

Chlorquecksilber-Bibromallylamin. — Weingeistiges Bibromallylamin scheidet aus überschüssigem Einfach-Chlorquecksilber weissen Niederschlag, welchen man mit kaltem Wasser wäscht und aus Weingeist in langen Nadeln erhält. Wird durch kochendes Wasser purpurn gefärbt. Löst sich in verdünnten Säuren.

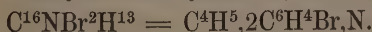
	Nadeln.		Simpson. Mittel.
12 C	72	13,69	14,12
N	14	2,66	
9 H	9	1,72	2,10
2 Br	160	30,41	29,53
2 Cl	71	13,50	13,63
2 Hg	200	38,02	38,70
$C^{12}NBr^2H^9,2HgCl$	526	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Bibromallylamin. — Orangegelber Niederschlag, mit absolutem Weingeist zu waschen.

	Bei 100°.		Simpson.	Reboul. (*N. Ann. Chim. Phys.* 60, 5.)
12 C	72	15,61	15,73	15,8
10 H	10	2,17	2,34	1,9
Cl^3Br^2N	280,5	60,82		
Pt	98,7	21,40	21,35	20,55
$C^{12}NBr^2H^9,HCl,PtCl^2$	461,2	100,00		

Bibromallylamin löst sich sehr leicht in *Weingeist*.

* Aethylbibromallylamin (V, 179).


$C^{16}NBr^2H^{13} = C^4H^5,2C^6H^4Br,N.$

Simpson. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 136.

Wird durch Erhitzen von Bibromallylamin mit überschüssigem Iodvinafer, Abdestilliren des überschüssigen Iodvinafers, Auflösen des Rückstandes

in warmem Wasser und Zusetzen von Kalilauge als schweres Oel erhalten, welches bitter schmeckt, alkalisch reagirt, sich in Säuren, nicht in Wasser löst und Kupferoxydsalze unter Fällung von Oxydhydrat zerlegt.

			Simpson.
16 C	96	33,92	34,21
N	14	4,94	
13 H	13	4,59	4,87
2 Br	160	56,55	
$C^4H^5,2C^6H^4Br,N$	283	100,00	

* Bimonochlorallylamin (V, 179).



$$C^{12}NH^9Cl^2 = 2C^6H^4Cl,HN.$$

Engler. *Krit. Zeitschr.* 10, 22; *Ann. Pharm.* 142, 77.

Man vermischt Trichlorhydrin mit 7 bis 8 Maass Weingeist, sättigt mit Ammoniak und erhitzt 3 bis 4 Tage auf 135°, wo sich Salmiak und salzsaures Bimonochlorallylamin bilden. Man trennt beide durch absoluten Weingeist, scheidet die Base aus dem salzsauren Salz durch Aetzkali, wäscht, trocknet und destillirt.

Schweres Oel, welches unter einiger Zersetzung gegen 194° siedet, auch bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. Riecht ammoniakalisch. Reagirt in weingeistiger Lösung alkalisch. — Wird durch Iodvinafer zu Hydriod-Aethyl-Bimonochlorallylamin.

			Engler. Mittel.
12 C	72	43,37	43,31
N	14	8,43	8,55
9 H	9	5,43	5,67
2 Cl	71	42,77	43,04
$C^{12}NH^9Cl^2$	166	100,00	100,57

Löst sich wenig in *Wasser*. — Vereinigt sich mit *Säuren* und zerlegt Kupfer- und Silbersalze. Das *schwefelsaure Salz* ist zerfliesslich.

Salzsaures Salz. — In Wasser, Weingeist und Aetherweingeist leicht lösliche Nadeln, welche an der Luft zerfliessen und im Wasserbade schmelzen.

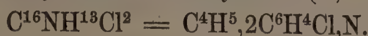
			Engler.
12 C	72	35,56	35,22
N	14	6,91	
10 H	10	4,94	5,04
3 Cl	106,5	52,59	52,93
$C^{12}NH^9Cl^2,HCl$	202,5	100,00	

Das *Chlorplatin-Doppelsalz* ist ein krystallischer schön gelber Niederschlag, welcher sich in Wasser, weniger in Weingeist, kaum in Aether löst und sich beim Erwärmen seiner weingeistigen Lösung zersetzt.

				Engler.
12	C	72	19,33	19,07
	N	14	3,76	
10	H	10	2,68	2,83
5	Cl	177,5	47,65	47,92
	Pt	98,7	26,58	26,80
$C^{12}NH^{9}Cl^{2},HCl,PtCl^{2}$		372,2	100,00	

Das *oxalsaure Salz* ist zerfliesslich.

* Aethylbimonochlorallylamin (V, 179).



$C^{16}NH^{13}Cl^{2} = C^{4}H^{5},2C^{6}H^{4}Cl,N.$

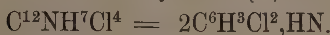
Engler. *Ann. Pharm.* 142, 81.

Erhitzt man Bimonochlorallylamin mit viel überschüssigem Iodvinafer 10 Stunden im Wasserbade, so erscheinen beim Erkalten Krystalle der Hydriodverbindung, aus denen man die Base durch Kalilauge scheidet.

Dem Bimonochlorallylamin gleichendes Oel, welches etwas über 200° unter einiger Zersetzung siedet. Reagirt alkalisch. — Löst sich wenig in Wasser. Das salzsaure Salz bildet etwas zerfliessliche Nadeln mit 46,43 Proc. Chlor (Rechn. = 46,20 Proc. Cl), das Platindoppelsalz ist ein gelber krystallischer Niederschlag. — Die Base wird durch Erhitzen mit Iodvinafer auf's Neue in Krystalle verwandelt.

				Engler. Mittel.
16	C	96	49,48	49,37
	N	14	7,23	
13	H	13	6,70	6,97
2	Cl	71	36,59	36,89
$C^{16}NH^{13}Cl^{2}$		194	100,00	

* Tetrachlorallylamin (V, 179).



$C^{12}NH^{7}Cl^{4} = 2C^{6}H^{3}Cl^{2},HN.$

Pfeffer u. Fittig. *Ann. Pharm.* 135, 357.

Vierfach-gechlortes Diallylamin. Bibichlorallylamin.

Bildung. Beim Einwirken von Ammoniak auf Tetrachlorglycid. Hierbei wird zunächst Chlorbichlorglycid gebildet, welches mit dem überschüssigen Ammoniak die Base und nochmals Salmiak erzeugt. *a.* $C^{6}H^{4}Cl^{4} + NH^{3} = C^{6}H^{3}Cl^{3} + NH^{4}Cl$. — *b.* $2C^{6}H^{3}Cl^{3} + 3NH^{3} = C^{12}NH^{7}Cl^{4} + 2NH^{4}Cl$.

Man erhitzt Tetrachlorglycid mit überschüssigem gesättigten weingeistigen Ammoniak längere Zeit auf 120°, verdunstet die Lösung im Wasserbade, vermischt den Rückstand mit Wasser, löst das ausgeschiedene Oel in Salzsäure, wo etwa unzersetztes Tetrachlorglycid ungelöst bleibt, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und destillirt, wobei das Tetrachlorallylamin mit den Wasserdämpfen übergeht.

Eigenschaften. Farbloses, nach dem Trocknen neben Vitriolöl gefärbtes Oel von stark alkalischer Reaction.

				Pfeffer.
12	C	72	30,64	30,49
	N	14	5,96	
7	H	7	2,98	3,06
4	Cl	142	60,42	60,76
$C^{12}NH^{7}Cl^{4}$		235	100,00	

Für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar, entwickelt bei 200° Salzsäuregas, Salmiak und lässt Kohle.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Säuren*, durch Ammoniak oder fixe Alkalien in weissen Flocken fällbar, welche bald zum Oel zusammenfliessen. — Das *schwefelsaure* Salz ist nicht krystallisirbar.

Salzsaures Salz. — Wird aus Weingeist in feinen weissen Nadeln erhalten, leicht löslich in Wasser und absolutem Weingeist; salpetersaures Silberoxyd scheidet aus der wässrigen Lösung Chlorsilber, 14,04 Proc. Salzsäure entsprechend. (Rechn. = 13,44 Proc. HCl.)

	Bei 100°.		PFEFFER.
12 C	72	26,52	26,65
N	14	5,16	
8 H	8	2,94	3,51
5 Cl	177,5	65,38	64,69
$C^{12}NH^7Cl^4,HCl$	271,5	100,00	

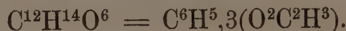
Chlorplatin-salzsaures Salz. — Krystallisirt aus den gemischten Lösungen in rothen Säulen, welche bei 100° dunkler werden und sich zersetzen. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Hält 23,93 Proc. Platin, der Formel $C^{12}NH^7Cl^4,HCl,PtCl^2$ etwa entsprechend (Rechn. = 22,37 Proc. Pt.).

Oxalsaures Salz. — Heisse wässrige Oxalsäure erzeugt mit der Base feine Blättchen, welche sich in Wasser und Weingeist erst beim Erhitzen reichlich lösen.

	Blättchen.		PFEFFER.	Oder			PFEFFER.
16 C	96	29,53	29,50				
N	14	4,30					
9 H	9	2,76	2,95	$C^{12}NH^7Cl^4$	235	72,31	
4 Cl	142	43,69					
8 O	64	19,72		$C^4H^2O^8$	90	27,69	28,03
$C^{12}NH^7Cl^4,C^4H^2O^8$	325	100,00			325	100,00	

Tetrachlorallylamin löst sich leicht in *Weingeist.*

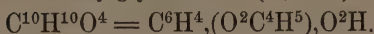
* Trimethylglycerinäther (V, 179).


$C^{12}H^{14}O^6 = C^6H^5,3(O^2C^2H^3)$.

ALSBERG. *Jenaer medicin. Zeitschr.* 1, 152; *Lieb. Kopp* 1864, 495.

Wird durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Maass Acrol mit 3 Maass Holzgeist und ½ Maass Eisessig auf 100° erhalten. — Flüssigkeit von angenehmem Aethergeruch, 148° Siedpunkt, 0,9483 spec. Gew. bei 0°. — Löst sich etwas in Wasser. — Bildet beim Erhitzen mit Wasser auf 160° etwas Acrol, aber kein Glycerin.

* Aethylglycidäther (V, 179).



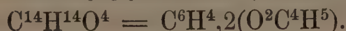
$$C^{10}H^{10}O^4 = C^6H^4,(O^2C^4H^5),O^2H.$$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 57.

Erhitzt man Epichlorhydrin mit seinem Maass absoluten Weingeist 10 Stunden auf 180°, so wird ein bei 188° siedendes Gemenge von Aethylchlorhydrin, Bichlorhydrin und Biäthylglycerin erhalten. Es gelingt nicht dieses Gemenge durch gebrochene Destillation zu trennen, aber zerlegt man es mit heisser conc. Kalilauge und destillirt das abgeschiedene Oel, so geht zwischen 126 und 130° ein Gemenge von Epichlorhydrin (aus dem Bichlorhydrin) und von Aethylglycidäther (aus dem Aethylchlorhydrin gebildet) über, aus welchem man letzteres durch gebrochene Destillation, doch nicht völlig rein erhält.

Dünnflüssig, von angenehmem Aethergeruch, etwa 1,0 spec. Gew., 128 bis 129° Siedpunkt. — Löst sich in 4 bis 5 Maass Wasser, durch Chlorcalcium abzuscheiden. Vereinigt sich mit Salzsäure zu Aethylchlorhydrin, auch mit Hydrobrom- und Hydriodsäure.

* Biäthylglycidäther (V, 179).

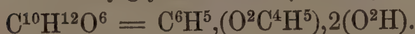


$$C^{14}H^{14}O^4 = C^6H^4,2(O^2C^4H^5).$$

Bildet sich beim Erhitzen von Hydrochlor-Aethylglycidäther mit weingeistigem Kali. Reboul. — Erhitzt man Acroleïnchlorid mit der dem Chlorgehalt entsprechenden Menge Natriumalkoholat 24 Stunden auf 120°, entfernt das Kochsalz, destillirt den Weingeist ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet und destillirt, so wird eine zwischen 140 und 145° siedende Flüssigkeit erhalten, welche sich mit Weingeist mischt und etwas in Wasser löst. Aronstein (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 184). Sie ist Aronstein's *Acroleïnacetal*, welches Geuther (*Krit. Zeitschr.* 8, 24) als Biäthylglycidäther erkannte.

			Aronstein. Mittel.
14 C	84	64,59	64,22
14 H	14	10,76	10,84
4 O	32	24,65	24,94
$2C^4H^5O,C^6H^4O^2$	130	100,00	100,00

* Aethylglycerinäther (V, 179).



$$C^{10}H^{12}O^6 = C^6H^5,(O^2C^4H^5),2(O^2H).$$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 63; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 239.

Wird aus Chlorhydrin und Natriumalkoholat erhalten, welche Verbindungen lebhaft auf einander wirken. Man erhitzt das Product auf 200°, vermischt den Rückstand mit Wasser und wässriger Soda und schüttelt mit Aether, welcher das Aethylglycerin aufnimmt. Es wird durch 2- bis 3-maliges Destilliren gereinigt.

Oel von 225 bis 230° Siedpunkt, aus der wässrigen Lösung durch kohlensaure Alkalien zu scheiden.

			REBOUL.
10 C	60	50,00	50,5
12 H	12	10,00	10,2
6 O	48	40,00	39,3
$C^6H^7(C^4H^5)O^6$	120	100,00	100,0

* Biäthylglycerinäther (V, 179).



$$C^{14}H^{16}O^6 = C^6H^5,2(O^2C^4H^5),O^2H.$$

REBOUL. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 305; *Ann. Pharm.* 92, 301.
REBOUL. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 61; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 238.
REBOUL u. LOURENÇO. *Compt. rend.* 52, 466; *Ann. Pharm.* 119, 237.

Diéthyline. BERTHELOT.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Glycerin mit Bromvinafer und Kali. BERTHELOT. — 2. Beim Einwirken von Natriumalkoholat auf Bichlorhydrin. REBOUL. $C^6Cl^2H^6O^2 + 2C^4H^5NaO^2 = C^6H^6(2C^4H^5)O^6 + 2NaCl$.

Man erhitzt Glycerin mit Bromvinafer und überschüssigem Kalihydrat 80 Stunden auf 100°, hebt die obere Schicht ab und entfernt durch gebrochene Destillation unzersetzten Bromvinafer. BERTHELOT.

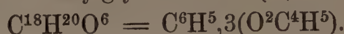
Farbloses dünnflüssiges Oel von 0,92 spec. Gew., 191° Siedpunkt, (193°, REBOUL u. LOURENÇO), bei — 40° nicht gestehend. BERTHELOT. Dampfdichte = 5,22 (Rechn. = 5,14). REBOUL. Riecht ätherartig.

			BERTHELOT.
14 C	84	56,75	56,4
16 H	16	10,81	10,8
6 O	48	32,44	
$2C^4H^5O,C^6H^6O^4$	148	100,00	

Bildet beim Destilliren mit 1 Th. *Vitriolöl* und 8 Th. *Buttersäure* Buttervinester. — Erzeugt beim Auftropfen auf glühenden *Kalk* Acrolgeruch. BERTHELOT. — Wird durch *Fünffach-Chlorphosphor* unter Freiwerden von Salzsäure lebhaft angegriffen, in Chlorphosphorsäure und Hydrochlor-Biäthylglycerinäther verwandelt. REBOUL u. LOURENÇO.

Löst sich kaum in *Wasser*. BERTHELOT.

* Triäthylglycerinäther (V, 179).



$$C^{18}H^{20}O^6 = C^6H^5,3(O^2C^4H^5).$$

REBOUL u. LOURENÇO. *Compt. rend.* 52, 466; *Ann. Pharm.* 119, 238; *Lieb. Kopp* 1861, 674.
ALSBERG. *Jenaer Zeitschr.* 1, 152; *Lieb. Kopp* 1864, 494.

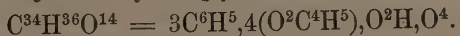
1. Wird durch Erhitzen von Hydrochlor-Biäthylglycerinäther mit Natriumalkoholat auf 120° erhalten und durch Abdestilliren des Weingeistes, Vermischen des Rückstandes mit Wasser und Rectifi-

ciren des aufschwimmenden Oels gesondert. — 2. Bildet sich beim Behandeln von Biäthylglycerinäther mit Natrium und Iodvinafer, doch ist so nicht frei vom Biäthylglycerinäther zu gewinnen, da auch Waschen mit Wasser letzteren nicht entfernt. REBOUL u. LOURENÇO. — 3. Wird durch Erhitzen von Acrol mit dem gleichen Maass Weingeist und ½ Maass Essigsäure, oder durch Erwärmen eines mit Schwefligsäuregas gesättigten Gemenges von Acrol mit Weingeist, nicht bis auf 100°, gebildet. ALSBERG.

Farbloses Oel von 185°, REBOUL u. LOURENÇO, 186° Siedpunkt, ALSBERG; spec. Gew. 0,8955 bei 15°, riecht angenehm ätherisch. ALSBERG.

Löst sich in Weingeist und Aether, auch etwas in Wasser.

* Quadriäthyl-Triglycerinäther (V, 179).



$$C^{34}H^{36}O^{14} = 3C^6H^5,4(O^2C^4H^5),O^2H,O^4.$$

LOURENÇO. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 310.

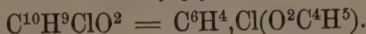
Alcool triglycérique tétréthylique.

Wird mit der vorigen Verbindung durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Natriumalkoholat erhalten und bleibt nach dem Abdestilliren derselben als dunkles Oel in der Retorte, welches unter 10 Mill. Quecksilberdruck zwischen 250 und 260° übergeht.

Gelbliche Flüssigkeit von 1, 022 spec. Gew. bei 14°, in Wasser, nach allen Verhältnissen in Weingeist und Aether löslich.

			LOURENÇO.
34 C	204	57,95	57,51
36 H	36	10,22	10,32
14 O	112	31,83	32,17
$3C^6H^5O^3,4C^4H^5O,HO$	352	100,00	100,00

* Hydrochlor-Aethylglycidäther (V, 179).



$$C^{10}H^9ClO^2 = C^6H^4,Cl(O^2C^4H^5).$$

REBOUL. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 64.
GEUTHER u. HÜBNER. *Ann. Pharm.* 114, 39.
ARONSTEIN. *Ann. Pharm. Suppl.* 3, 181.

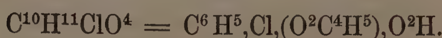
1. Bildet sich beim Erhitzen von Epibichlorhydrin mit Natriumalkoholat; auch von Trichlorhydrin, welches zunächst in Epibichlorhydrin verwandelt wird. Zersetzt sich etwas beim Destilliren und wird durch viel weingeistiges Kali zu Biäthylglycidäther. REBOUL.

2. Erhitzt man Acroleïnchlorid mit überschüssigem weingeistigen Kali 24 Stunden im Wasserbade, oder auf 130° so lange noch Chlorkalium abgeschieden wird, so wird wenig einer gegen 55° siedenden Flüssigkeit, wohl C^6H^3Cl und mehr einer gegen 110° unter schwacher Zersetzung siedenden gebildet. Letztere ist ARONSTEIN's *Acroleïnoxäthylchlorid*, nach GEUTHER (*Krit. Zeitschr.* 8, 24) Hydro-

chlor-Aethylglycidäther. Eine farblose Flüssigkeit von etwas lauchartigem Geruch, gegen 110°, Geuther, zwischen 115 und 120°, Aronstein, siedend, löslich in Weingeist, nicht in Wasser. Bildet beim Erhitzen mit Natriumalkoholat nochmals Kochsalz und Biäthylglycidäther.

			Hübner u. Geuther.	Aronstein.
10 C	60	49,87	49,6	50,57
9 H	9	7,47	7,5	8,30
Cl	35,5	29,54	29,5	29,65
2 O	16	13,12	13,4	11,48
$C^6H^4(C^4H^5)ClO^2$	120,5	100,00	100,0	100,00

* Aethylchlorhydrin (V, 179).



$$C^{10}H^{11}ClO^4 = C^6H^5,Cl,(O^2C^4H^5),O^2H.$$

Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 57.

Bildet sich beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Weingeist, aber ist nicht von den gleichzeitig entstehenden Producten durch gebrochene Destillation zu scheiden. — Wird reiner durch Vereinigung von Aethylglycidäther mit Salzsäure erhalten, in welche Producte es durch Kalilauge wieder zerlegt wird.

Im Wasser unlösliches Oel von Pfeffergeruch, 188° Siedpunkt. Löst sich etwas in Salzsäure, durch kohlensaures Natron fällbar. Bildet mit Natriumamylat Aethylamylglycerin.

* Biäthylchlorhydrin (V, 179).



$$C^{14}H^{15}ClO^4 = C^6H^5,Cl,2(O^2C^4H^5).$$

Reboul u. Lourenço. *Compt. rend.* 52, 466; *Ann. Pharm.* 119, 237; *Lieb. Kopp* 1861, 673.

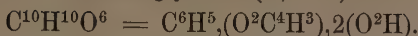
Alsberg. *Jenaer medic. Zeitschr.* 1, 407; *Lieb. Kopp* 1864, 495.

Hydrochlor-Biäthylglycerinäther.

Bildung. 1. Bei allmählichem Eintragen von Fünffach-Chlorphosphor in Biäthylglycerinäther; scheidet sich beim Eintropfen des Products in wässriges kohlensaures Kali als Oel aus, welches man durch Rectificiren reinigt. Reboul u. Lourenço. — 2. Beim Einleiten von Salzsäuregas in mit 2 Maass absolutem Weingeist vermischtes Acrol. Alsberg.

Oel von süsslich ätherartigem Geruch, 1,005 spec. Gew. bei 17°, Reboul u. Lourenço, 1,03 spec. Gew. bei 10°5. Alsberg. Siedpunkt 184°, der Dampf reizt zu Thränen. Reboul u. Lourenço. — Bildet beim Erhitzen mit Natriumalkoholat Triäthylglycerinäther. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

* Acetoglyceral (V, 179).



$C^{10}H^{10}O^6 = C^6H^5,(O^2C^4H^3),2(O^2H)$.

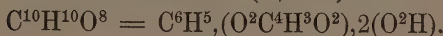
HARNITZKY u. MENSCHUTKIN. *Par. Soc. Bull.* 3, 253; *Ann. Pharm.* 136, 126; *Lieb. Kopp* 1865, 506.

Bildet sich bei 30-stündigem Erhitzen von Glycerin mit Aldehyd auf 180°, doch wird bei Anwendung gleicher Atome nur ein Theil des Aldehyds in die Verbindung übergeführt.

Flüssigkeit von 184 bis 188° Siedpunkt, 1,081 spec. Gew. bei 0°, 4,162 Dampfdichte (Rechn. = 4,088). — Riecht an feuchter Luft nach Aldehyd. Löst sich etwas in Wasser und zersetzt sich damit.

			HARNITZKY u. MENSCHUTKIN.
10 C	60	50,84	50,40
10 H	10	8,47	8,72
6 O	48	40,69	40,88
$C^6H^6O^4,C^4H^4O^2$	118	100,00	100,00

* Monoacetin (V, 179).



$C^{10}H^{10}O^8 = C^6H^5,(O^2C^4H^3O^2),2(O^2H)$.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 277; *Chim. organ.* 2, 97.

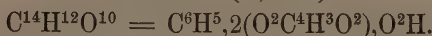
Vergl. VII, 1275.

Acetin. — Wird in kleiner Menge durch 3-monatliches Hinstellen von Glycerin mit Eisessig, reichlicher durch 114-stündiges Erhitzen beider auf 100° erhalten. Man versetzt nach dem Erkalten mit kohlensaurem Kali und etwas Aetzkali, schüttelt mit viel Aether, entfärbt die ätherische Lösung mit Thierkohle, verdunstet das Filtrat und trocknet im Vacuum.

Neutrale Flüssigkeit von 1,20 spec. Gew., schwachem Aethergeruch. — Bildet beim Behandeln mit Weingeist und Salzsäure Glycerin und Essigvinester. — Mischt sich mit $^1/_2$ Maass Wasser zur klaren, mit 2 Maass Wasser zur trüben Flüssigkeit.

			BERTHELOT.
10 C	60	44,78	45,8
10 H	10	7,46	7,5
8 O	64	47,76	46,7
$C^6H^7O^5,C^4H^3O^3$	134	100,00	100,0

* Biacetin (V, 179).



$C^{14}H^{12}O^{10} = C^6H^5,2(O^2C^4H^3O^2),O^2H$.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 278; *Chim. organ.* 2, 98.

Vergl. VII, 1275.

Bildung. Beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig auf 200 bis 275°. Es wird stets Biacetin erhalten, mag man Glycerin oder Eisessig im Ueberschuss anwenden, auch noch wenn man den Eisessig mit seinem Maass Wasser verdünnt. Reinigung wie beim Monoacetin.

Farblose neutrale Flüssigkeit von 1,188 spec. Gew. bei 13⁰, 1,184 bei 16⁰5. Kocht bei 280⁰, wird bei — 14⁰ butterartig. Schmeckt beissend. — Wird an der Luft allmählich sauer, bei Gegenwart von Messing wird mehr Sauerstoff aufgenommen. — Liefert bei der Zersetzung mit Barytwasser 66,4 Proc. Essigsäure, 52,4 Glycerin (Rechn. = 68,2 und 52,3 Proc.). — Mischt sich mit gleichviel und trübt sich mit mehr Wasser. Löst sich in Aether und Benzol, kaum in Schwefelkohlenstoff.

			BERTHELOT.
14 C	84	47,72	47,6
12 H	12	6,81	7,3
10 O	80	45,47	45,1
$C^6H^6O^4,2C^4H^3O^3$	176	100,00	100,0

* Triacetin (V, 179).



$$C^{18}H^{14}O^{12} = C^6H^5,3(O^2C^4H^3O^2).$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 282; *Chim. organ.* 2, 100.

Vergl. VII, 1275.

Vorkommen. Vielleicht in kleiner Menge als Bestandtheil der natürlichen Fette, insofern CHEVREUL bei deren Verseifung wenig Essigsäure erhielt. Nach DE JONGH's Angabe, Leberthran halte Essigsäure (VII, 1244), vermuthet BERTHELOT darin Triacetin. S. VII, 1519 SCHWEIZER's Angaben über Spindelbaumöl.

Wird durch vierstündiges Erhitzen von Biacetin mit 15 bis 20 Th. Eisessig auf 250⁰ erhalten und wie Monoacetin gereinigt. BERTHELOT. — Bildet sich beim Einwirken von essigsaurem Silberoxyd auf Tribromallyl. WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 51, 97).

Neutrale Flüssigkeit von 1,174 spec. Gew. bei 8⁰, (268⁰ Siedpunkt, WURTZ), von schwach bitterem und stechendem Geschmack. — Liefert bei der Zerlegung mit Baryt 80,6 Proc. Essigsäure, 43,1 Glycerin (Rechn. 82,6 und 42,2 Proc.). — Löst sich nicht in Wasser, leicht in wässrigem Weingeist.

			BERTHELOT.		WURTZ.
18 C	108	49,54	49,6	50,2	49,12
14 H	14	6,42	6,6	7,0	6,60
12 O	96	44,04	43,8	42,8	44,28
$C^6H^5O^3,3C^4H^3O^3$	218	100,00	100,0	100,0	100,00

* Acetochlorhydrin (V, 179).



$$C^{10}ClH^9O^6 = C^6H^5,Cl,(O^2C^4H^3O^2),O^2H.$$

BERTHELOT u. DE LUCA. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 433; *Chim. organ.* 2, 145.
REBOUL. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 49.

Glycérine acétochlorhydrique.

Bildet sich neben viel Acetobichlorhydrin beim Einwirken von Chloracetyl auf Glycerin, BERTHELOT u. DE LUCA, oder durch mehr-

stündiges Erhitzen von Epichlorhydrin mit dem gleichen Maass Eisessig auf 100°. Reboul.

Man tropft in erkältetes Glycerin Chloracetyl, so lange noch Einwirkung erfolgt, destillirt, wäscht das bei 180 bis 260° Uebergehende mit Wasser und Kalilauge, trocknet und trennt Acetochlorhydrin vom Acetobichlorhydrin durch gebrochene Destillation. Berthelot u. de Luca.

Farblose neutrale Flüssigkeit von 250° Siedpunkt, Geruch nach Essigvinester. Berthelot u. de Luca.

* Biacetochlorhydrin (V, 179).



$$C^{14}ClH^{11}O^{8} = C^{6}H^{5},Cl,2(O^{2}C^{4}H^{3}O^{2}).$$

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 461; *Chim. organ.* 2, 145.
Truchot. *Compt. rend.* 61, 1170.

Bildet sich beim Einwirken von Chloracetyl auf ein Gemenge von gleichen Maassen Eisessig und Glycerin, Berthelot u. de Luca, oder durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Essiganhydrid.

Neutrale Flüssigkeit von schwachem Geruch, 1,243 spec. Gew. bei 4°, 245° Siedpunkt bei 0,74 M. Druck. Truchot. Berthelot u. de Luca.

* Acetobichlorhydrin (V, 179).



$$C^{10}Cl^{2}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{5},2Cl,(O^{2}C^{4}H^{3}O^{2}).$$

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 459.
Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 22.
Truchot. *Compt. rend.* 61, 1170; *Krit. Zeitschr.* 9, 94.

Bildung. 1. Neben Acetochlorhydrin beim Einwirken von Chloracetyl auf Glycerin. — 2. Neben viel Bichlorhydrin bei mehrtägigem Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Glycerin und Eisessig. Berthelot u. de Luca. — 3. Durch Vereinigung von Epichlorhydrin mit Chloracetyl. Truchot. Vergl. *Suppl.* 707.

Eigenschaften. Farbloses neutrales Oel von erfrischendem Geruch, welches bei 205°, Berthelot u. de Luca, unter 0,74 M. Quecksilberdruck bei 202 bis 203° siedet. Truchot. Spec. Gew. 1,283. Truchot.

			Berthelot u. de Luca.
10 C	60	35,09	35,7
8 H	8	4,68	5,1
2 Cl	71	41,52	40,5
4 O	32	18,71	18,7
$C^{6}H^{5}(C^{4}H^{3}O^{2})Cl^{2}O^{2}$	171	100,00	100,0

Wird durch *Kalihydrat* langsam in salzsaures, essigsaures Salz und Epichlorhydrin zerlegt. Reboul. *Barytwasser* bildet bei 100° Glycerin. Berthelot u. de Luca. — Beim Vermischen mit *Salzsäure* und *Weingeist* wird Essigvinester gebildet. — Löst sich nur wenig in *Wasser*. Berthelot u. de Luca.

* Acetobromchlorhydrin (V, 179).


$$C^{10}BrClH^8O^4 = C^6H^5,Br,Cl,(O^2C^4H^3O^2).$$

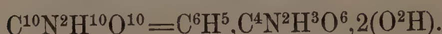
Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 462; *Chim. organ.* 2, 146.

Acetochlorhydrobromhydrine.

Wird wie Acetochlorhydrin unter Anwendung gleicher Atome Chlor- und Bromacetyl erhalten. — Farblose neutrale Flüssigkeit, welche sich am Lichte gelb färbt, bei etwa 228° siedet und schwach nach Essigvinester und Zweifach-Bromvine riecht.

			Berthelot u. de Luca.
10 C	60	27,84	27,5
8 H	8	3,71	3,9
Cl	35,5	16,47	16,5
Br	80	37,12	36,0
4 O	32	14,86	16,1
$C^6H^5(C^4H^3O^2)ClBrO^2$	215,5	100,00	100,0

* Allophanglycerinester (V, 179).


$$C^{10}N^2H^{10}O^{10}=C^6H^5,C^4N^2H^3O^6,2(O^2H).$$

Baeyer. *Ann. Pharm.* 114, 156; *Lieb. Kopp* 1859, 268.

Allophansaures Glycerin.

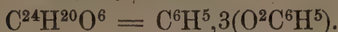
Glycerin verschluckt leicht Cyansäuregas und wird zur weissen klebrigen Masse, welche durch kalten Weingeist vom überschüssigen Glycerin befreit, sich in kochendem unter Rücklassung von Cyamelid löst. Beim Erkalten werden kleine harte, zu Krusten vereinigte Warzen erhalten, welche bei 160° schmelzen und zur Gallerte erstarren.

	Warzen.		Baeyer. Mittel.
10 C	60	33,71	33,65
2 N	28	15,73	15,50
10 H	10	5,62	5,70
10 O	80	44,94	45,15
$C^6H^7O^5,C^4N^2H^3O^5$	178	100,00	100,00

Entwickelt beim *Erhitzen* über den Schmelzpunkt viel kohlensaures Ammoniak und bräunt sich mit Horngeruch. — Wird durch *Vitriolöl* oder conc. *Salpetersäure* unter Entwicklung von Kohlensäure zerstört. — Aus der Lösung in *weingeistigem Kali* scheiden sich Nadeln, wohl von ätherkohlensaurem Kali; die Lösung in *Barytwasser* setzt beim Stehen und rascher beim Kochen kohlensauren Baryt ab unter Bildung von Harnstoff und Glycerin.

Löst sich langsam aber reichlich in *Wasser*, auch in kochendem *Weingeist*.

* Triallylglycerinäther (V, 179).



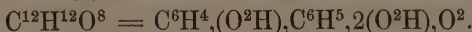
$C^{24}H^{20}O^{6} = C^{6}H^{5},3(O^{2}C^{6}H^{5})$.

Berthelot u. de Luca. *N. Ann. Chim. Phys.* 48, 292.

Triallylin.

Wird durch Einwirken von Kalihydrat auf ein Gemenge von Iodallyläfer und Glycerin erzeugt. — In Aether lösliche Flüssigkeit von 232° Siedpunkt, welche widrig riecht.

Metaglycerin oder Pyroglycid (V, 179).



$C^{12}H^{12}O^{8} = C^{6}H^{4},(O^{2}H),C^{6}H^{5},2(O^{2}H),O^{2}$.

Lourenço. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 303.

Der bei Darstellung von Pyroglycerin (*Suppl.* 733) zwischen 170 und 270° übergehende Antheil hält ausser Glycerin-Bichlorhydrin zwischen 230 und 235° siedendes Pyroglycerin-Bichlorhydrin (a) und gegen 270° siedendes Pyroglycerin-Chlorhydrin (b), auf welche Verbindungen Kalihydrat nach folgenden Gleichungen einwirkt.



a. $C^{12}H^{12}Cl^{2}O^{6} + 2KHO^{2} = C^{12}H^{12}O^{8} + 2KCl + 2HO$.

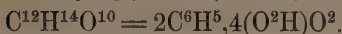


b. $C^{12}H^{13}ClO^{8} + KHO^{2} = C^{12}H^{12}O^{8} + KCl + HO$.

Man erhitzt den zwischen 230 und 270° siedenden Theil der Chlorverbindungen mit Stücken Kalihydrat, welche man in kleinen Antheilen zusetzt, auf 100°, giesst wiederholt vom Chlorkalium ab, und destillirt, wenn die Flüssigkeit chlorfrei geworden, wo das Metaglycerin bei 245 bis 255° als farbloses, wenig dickflüssiges, in Wasser und Weingeist lösliches Oel erhalten wird.

			Lourenço.
12 C	72	48,65	48,24
12 H	12	8,11	7,91
8 O	64	43,24	43,85
$C^{12}H^{12}O^{8}$	148	100,00	100,00

* Pyroglycerin (V, 179).



$C^{12}H^{14}O^{10} = 2C^{6}H^{5},4(O^{2}H)O^{2}$.

Lourenço. *Compt. rend.* 52, 359; *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 299; *Ann. Pharm.* 119, 228; *Lieb. Kopp* 1861, 671.

Alcool diglycérique.

Bildung. S. beim Glycerin.

Man sättigt mit 1/3 Wasser verdünntes Glycerin bei 100° mit Salzsäuregas, mischt gleich viel Glycerin zu und erhitzt 12 bis 15 Stunden am Rückflusskühler auf 100°. Bei der hierauf vorzunehmenden Destillation geht unter 150° wässrige Salzsäure, zwischen 150 und 275° Bichlorhydrin mit condensirten chlorhaltigen Producten über, es bleibt ein braune zähe Flüssigkeit, welche beim Destilliren unter 10 Millim. Quecksilberdruck zwischen 220 und 230° Pyroglycerin, bei 275 bis 285° Triglycerin übergehen lässt.

Sehr dicke, in der Kälte kaum flüssige Masse, welche sich wenig in kaltem und mehr in warmem Wasser, nach allen Verhältnissen in Weingeist und nicht in Aether löst.

			Lourenço.
12 C	72	43,37	43,22
14 H	14	8,43	8,63
10 O	80	48,20	48,15
$C^{12}H^{14}O^{10}$	166	100,00	100,00



* Triglycerin (V, 179).

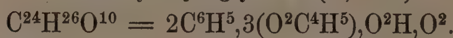
$$C^{18}H^{20}O^{14} = 3C^6H^5,5(O^2H),O^4.$$

Lourenço. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 302.

Bildung. S. beim Glycerin.

Wird bei Darstellung von Pyroglycerin erhalten und bildet das bei 275 bis 285° übergehende dickflüssige Product. — Verliert bei wiederholtem Destilliren 2 At. Wasser und wird zu einer unter 10 Millim. Quecksilberdruck bei 230 bis 250° siedenden Verbindung = $C^{18}H^{18}O^{12}$.

			Lourenço.				Lourenço.
18 C	108	45,00	45,45	18 C	108	48,65	48,18
20 H	20	8,33	8,84	18 H	18	8,11	8,22
14 O	112	46,67	45,71	12 O	96	43,24	43,60
$C^{18}H^{20}O^{14}$	240	100,00	100,00	$C^{18}H^{18}O^{12}$	222	100,00	100,00



* Triäthyl-Pyroglycerin (V, 179).

$$C^{24}H^{26}O^{10} = 2C^6H^5,3(O^2C^4H^5),O^2H,O^2.$$

Lourenço. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 309.

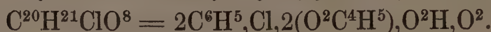
Pyroglycérine triéthylique.

Wird durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Natriumalkoholat gebildet und geht nach dem Biäthylglycerin zwischen 280 und 300° über.

Farbloses Oel von 290° Siedpunkt, 1,00 spec. Gew. bei 14°. Erzeugt mit Fünffach-Chlorphosphor in der Kälte ein bei 275 bis 285° siedendes Product = $C^{24}H^{25}ClO^8 = 2C^6H^5O^3,2C^4H^5O,C^4H^5Cl$.

Löst sich in Wasser, nach allen Verhältnissen in Weingeist und Aether.

			Lourenço.
24 C	144	57,60	57,49
26 H	26	10,40	10,53
10 O	80	32,00	31,98
$2C^6H^5O^3,3C^4H^5O,HO$	250	100,00	100,00



* Hydrochlor-Biäthyl-Pyroglycerin (V, 179).

$$C^{20}H^{21}ClO^8 = 2C^6H^5,Cl,2(O^2C^4H^5),O^2H,O^2.$$

Lourenço u. Reboul. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 308; *Compt. rend.* 42, 401; *Ann. Pharm.* 119, 233.

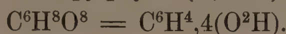
Pyroglycérine chlorhydrodiéthylique.

1. Bildet sich beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Biäthylglycerin auf 200⁰, wo sich gleiche Atome beider Verbindungen vereinigen. — 2. Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Weingeist auf 200⁰ neben anderen Producten. S. Epichlorhydrin.

Schwach gelbes Oel von 1,11 spec. Gew. bei 17⁰, fast unzersetzt gegen 285⁰ siedend. Löst sich kaum in Wasser, nach allen Verhältnissen in Weingeist und Aether.

			Lourenço.
20 C	120	49,89	49,35
21 H	21	8,73	8,82
Cl	35,5	14,75	14,75
8 O	64	26,63	27,08
$2C^6H^5O^3,2C^4H^5O,HCl$	240,5	100,00	100,00

* Propylphycit (V, 179).



$$C^6H^8O^8 = C^6H^4,4(O^2H).$$

Carius. *Ann. Pharm.* 134, 79.

Bildung. Das aus Epichlorhydrin durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat entstehende Bichlorhydrin des Propylphycits = $C^6H^6Cl^2O^4$, und ferner das aus Glycerin-Bichlorhydrin durch Brom entstehende Bichlorbromhydrin des Propylphycits zerlegen sich mit Alkalien unter Bildung von Propylphycit. 1. $C^6H^6Cl^2O^4 + 2(BaO,HO) = C^6H^8O^8 + 2BaCl$. — 2. $C^6H^5BrCl^2O^2 + 3(BaO,HO) = C^6H^8O^8 + 2BaCl + BaBr$.

Man löst eine der genannten Verbindungen in 3 Maass Weingeist, verdünnt mit 10 Maass Wasser, trägt zerriebene Barytkrystalle ein und erwärmt bis der Geruch der Chlorverbindungen verschwunden, nicht länger, da sonst Färbung eintritt. Die Lösung wird nacheinander mit Schwefelsäure, nicht überschüssigem kohlensauren Bleioxyd, Hydrothion, wenig kohlensaurem Silberoxyd und nochmals mit Hydrothion behandelt, verdunstet, durch Lösen des Rückstandes in absolutem Weingeist gereinigt und abgedampft. Der rückbleibende Propylphycit hält Glycerin, falls Glycerin-Bichlorhydrin der angewandten Chlorverbindung beigemengt war, und wird dann durch Fällen mit Bleiessig, Auswaschen des Niederschlages mit wenig Wasser und Zerlegen mit Hydrothion von Glycerin befreit.

Feste amorphe zähe Masse von sehr süssem Geschmack, bei sehr vorsichtigem Erhitzen theilweis ohne Zersetzung flüchtig, wobei die Hauptmenge verkohlt.

			Carius. Mittel.
6 C	36	33,34	33,16
8 H	8	7,41	7,46
8 O	64	59,25	59,38
$C^6H^8O^8$	108	100,00	100,00

Ist als ein viersäuriger Alkohol, den natürlichen Zuckerarten nahestehend zu betrachten. Carius.

Zersetzungen. 1. Die wässrige Lösung bräunt sich beim Verdunsten auch mit sehr verdünnten *Mineralsäuren* oder mit Essig-

säure durch Bildung von Humussubstanzen, so auch beim Kochen mit *Alkalien* oder *Baryt*. — 2. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* zur farblosen Flüssigkeit unter Bildung einer gepaarten Schwefelsäure, deren amorphes Barytsalz beim Verdunsten im Vacuum schwefelsauren Baryt abscheidet. — 3. Aus der Lösung in rauchender *Salpetersäure* oder *Salpeterschwefelsäure* scheidet Wasser Nitropropylphycit. — Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Propylphycitsäure, dann auch zu Oxalsäure. — 4. Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung beim Stehen, aus neutraler beim Kochen Metall. Als bei Darstellung von Propylphycit viel kohlensaures Silberoxyd zum Ausfällen des Chlors angewandt war, wurde statt des Propylphycits eine strahlige Krystallmasse = $C^6H^6O^8$, also das Propylphycitaldehyd erhalten.

Zieht aus feuchter Luft *Wasser* an und zerfliesst zum klebrigen Syrup. Die conc. wässrige Lösung nimmt *Baryt* und *Kalk* auf, worauf Weingeist weisse, durch Kohlensäure zersetzbare Niederschläge erzeugt.

Bleioxyd mit Propylphycit. — Wässriger Propylphycit löst reines und kohlensaures Bleioxyd, aus welchen Lösungen Weingeist die Verbindung fällt. — Aus wässrigem Propylphycit fällt nicht überschüssiger Bleiessig bald körnig werdenden Niederschlag, welcher sich beim Kochen mit Wasser oder in Berührung mit Kohlensäure zersetzt.

	Bei 80°.		Carius.
6 C	36	11,50	11,35
6 H	6	1,92	2,20
2 Pb	208	66,15	66,43
8 O	64	20,43	20,02
$C^6H^6Pb^2O^8$	314	100,00	100,00

Wässriger Propylphycit verhindert die Fällung von *Kupferoxydsalzen* durch Kalilauge, die blaue Flüssigkeit scheidet beim Kochen kein Kupferoxydul aus, auch nicht wenn man den Propylphycit vorher mit Säuren kochte. — Löst *Silberoxyd* und scheidet dann Metall aus; schwach ammoniakalische Silberlösung fällt wässrigen Propylphycit.

Löst sich leicht in *Weingeist*.

* Propylphycitsäure (V, 179).



$C^6H^6O^{10} = C^6H^6O^2,O^8$.

Carius. *Ann. Pharm.* 134, 93.

Bildung. Aus Propylphycit durch Oxydation. $C^6H^8O^8 + 4O = C^6H^6O^{10} + 2HO$.

Man löst Propylphycit in soviel mit ihrem Maass Wasser verdünnter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., dass sie beim Zerfallen in salpetrige Säure und Sauerstoff für obige Zersetzung genügen würde, erwärmt langsam nach dem Aufhören der heftigeren Einwirkung im Wasserbade, so lange noch Gase freiwerden und verjagt die Salpetersäure durch Abdampfen und Wiederlösen. Durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Baryt

wird Oxalsäure abgeschieden, nach deren Entfernung man einengt, das Barytsalz mit Weingeist fällt und mit Schwefelsäure zerlegt.

Sehr saurer amorpher farbloser Syrup, unter 160° zersetzbar.

Zerfliesst an feuchter Luft. — Bildet meist *einfach-saure Salze*, aber ein *viertelsaures* Bleisalz.

Barytsalz. — Amorphe Masse, durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung als undeutlich krystallisches Pulver zu erhalten.

	Bei 100°.		Carius.
6 C	36	19,00	18,91
5 H	5	2,64	2,65
Ba	68,5	36,14	35,96
10 O	80	42,22	42,48
$C^6H^5BaO^{10}$	189,5	100,00	100,00

Kalksalz. — Durch Weingeist in amorphen Flocken fällbar, welche sich leicht in Wasser lösen. Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Oxalsäure, bei der trockenen Destillation wird Essigsäure erhalten.

	Bei 100°.		Carius.
6 C	36	25,54	25,42
5 H	5	3,55	3,71
Ca	20	14,19	14,18
10 O	80	56,72	56,69
$C^6H^5CaO^{10}$	141	100,00	100,00

Bleisalze. — 1. *Viertelsaures*. $C^6H^2Pb^4O^{10}$. — Wird aus dem wässrigen Barytsalz durch Bleiessig als amorphes Pulver gefällt.

	Bei 100°.		Carius.
6 C	36	6,77	6,88
2 H	2	0,38	0,61
4 Pb	416	77,82	78,25
10 O	80	15,03	14,26
$C^6H^2Pb^4O^{10}$	534	100,00	100,00

2. *Einfach*. $C^6H^5PbO^{10}$. — Wird aus dem Barytsalz, nicht aus der wässrigen Säure durch nicht überschüssigen Bleizucker gefällt. Weisse Flocken, welche sich dann in Nadeln verwandeln. Löst sich in Essigsäure.

	Bei 100°.		Carius.
$C^6H^5O^{10}$	121	53,77	
Pb	104	46,23	45,86
$C^6H^5PbO^{10}$	225	100,00	

Das *Kupferoxydsalz* ist leicht löslich. Das *Silberoxydsalz*, aus dem Barytsalz, nicht aus der wässrigen Säure fällbar, zerlegt sich in ammoniakalischer Lösung unter Reduction.

* Bichlorbromhydrin des Propylphycits (V, 179).



$C^6H^5BrCl^2O^2 = C^6H^4,Br,Cl^2,O^2H.$

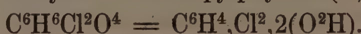
Carius. *Ann. Pharm.* 134, 76.

Wird durch Erhitzen von Bichlorhydrin mit 2 At. Brom auf 120° erhalten, wobei man wegen leicht eintretender Explosion die

Röhren nur zu $^1/_4$ füllt. Man lässt die erzeugte Hydrobromsäure austreten und treibt den Rest durch Kohlensäure aus.

Dünne Flüssigkeit von scharfem Geruch, deren Dampf heftig zu Thränen reizt. — Entwickelt bei 160° viel Hydrobrom und Salzsäure und verkohlt, während wenig unzersetzt destillirt. Bildet mit Kalilauge Propylphycit, mit Weingeist bei 150° oder mit Natriumalkoholat Triäthylpropylphycit. Essigsaures Natron mit Eisessig bildet bei 140° Producte, aus denen Aether Carbolsäure auszieht, ein Gemenge von essigsaurem Silberoxyd mit Eisessig zersetzt bei 80° unter Bildung von Kohlensäure und Metall. — Löst sich etwas in Wasser und zersetzt sich langsam. — Hält 72, 44 Proc. Chlor u. Brom (Rechn. = 72,59 Proc).

* Bichlorhydrin des Propylphycits (V, 179).


$$C^6H^6Cl^2O^4 = C^6H^4,Cl^2,2(O^2H).$$

Carius. *Ann. Pharm.* 134, 71; *Par. Soc. Bull.* (2) 4, 385; *Lieb. Kopp* 1865, 498.

Bildung. Durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat zu Epichlorhydrin. (*Suppl.* $C^6H^5ClO^2 + ClHO^2 = C^6H^6Cl^2O^4$.

Man tropft bei Lichtabschluss und unter Erkälten Epichlorhydrin in wässrige unterchlorige Säure von 6 bis 8 Proc. (welche nach VII, 1289 bereitet ist und von welcher man $^1/_4$ mehr anwendet, als die Rechnung erfordert), filtrirt nach 2 bis 3 Stunden oder wenn die Flüssigkeit farblos geworden, verdünnt, leitet zur Fällung des Quecksilbers und zur Zerstörung von unterchloriger Säure Hydrothion ein, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und schüttelt wiederholt mit Aether, welcher die gebildeten Bichlorhydrine aufnimmt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers und dem Austreiben des Wassers durch trockne Kohlensäure bleibende Flüssigkeit lässt, wenn sie unter Durchleiten von trockner Kohlensäure auf 160 bis 170° erhitzt wird, Glycerin-Bichlorhydrin übergehen, während nicht weiter zu reinigendes Bichlorhydrin des Propylphycits zurückbleibt.

Schwach gefärbte dickflüssige, in der Wärme dünnere Flüssigkeit von schwachem Geruch. Schwerer als Wasser. — Entwickelt bei 200° viel Salzsäure, Acrolgeruch und verkohlt. Bildet mit Kalilauge Chlorkalium und Propylphycit, mit essigsaurem Natron und Eisessig bei 100° Zweifach-Essigsäure-Propylphycitester. — Löst sich in reinem, kaum in kochsalzhaltigem Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

			Carius.
6 C	36	24,82	24,50
6 H	6	4,14	4,05
2 Cl	71	48,97	49,20
4 O	32	22,07	22,25
$C^6H^6Cl^2O^4$	145	100,00	100,00

* Nitropropylphycit (V, 179).


$$C^6NH^7O^{12} = C^6XH^7O^8.$$

Carius. *Ann. Pharm.* 134, 84.

Einfach-salpetersaurer Propylphycitäther.

Man tropft in sehr wenig Wasser gelösten Propylphycit in erkältete rauchende Salpetersäure, fällt mit Wasser, wäscht die abgeschiedene zähe Masse und trocknet im Vacuum.

Fast feste zähe farblose Masse, welche bei 100° flüssig wird, bei sehr vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt destillirbar. Geruchlos, verdampft mit Wasserdämpfen, Moschusgeruch verbreitend. — Wird durch Erhitzen mit Wasser unter Ausgabe von Salpetergas zersetzt, durch Zink und Salzsäure zu Propylphycit reducirt. — Löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

			Carius.
6 C	36	23,53	23,43
N	14	9,15	9,38
7 H	7	4,57	4,64
12 O	96	62,75	62,55
$C^6H^7XO^8$	153	100,00	100,00

* Aethylpropylphycitäther (V, 179).

Carius. *Ann. Pharm.* 134, 89.

a. *Triäthyläther.* — $C^6H^4,3(O^2C^4H^5),O^2H$. 1. Man tropft weingeistiges Propylphycit-Bichlorbromhydrin in erkältetes Natriumalkoholat, welches auf 1 At. anzuwendendes Bichlorbromhydrin 4 At. Natrium hält, lässt über Nacht stehen, säuert mit Salzsäure an, destillirt den Weingeist ab und schüttelt mit Aether. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand, welcher viel Wasser und Weingeist hält, wird der gebrochenen Destillation unterworfen. — 2. Man erhitzt obiges Bichlorbromhydrin mit absolutem Weingeist auf 150°, verjagt den unter 100° siedenden Antheil des Products, mischt Weingeist, dann noch 1/4 des nach 1 nöthigen Natriumalkoholats hinzu, um die letzten Antheile des Bichlorbromhydrins zu zersetzen, und verfährt übrigens nach 1.

Schwach riechende farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Corr. Siedpunkt 193 bis 194° bei 0,758 M. Druck. — Löst Natrium unter Wasserstoffentwicklung. Löst sich reichlich in reinem und kochsalzhaltigem Wasser, reichlich in Kalilauge, welche Lösung sich beim Erwärmen bräunt. Nimmt Chlorcalcium auf.

			Carius.
18 C	108	56,24	56,18
20 H	20	10,42	10,56
8 O	64	33,34	33,26
$3C^4H^5O,C^6H^5O^5$	192	100,00	100,00

b. *Tetraäthyläther.* — $C^6H^4,4(O^2C^4H^5)$. Der Triäthyläther mit Natrium bei 120° zusammengebracht wird zur durchscheinenden, in der Wärme flüssigen Masse, aus welcher Iodvinafer Iodnatrium nnd den Tetraäthyläther bildet. Dieser, durch Destilliren gereinigt, ist dünnflüssig farblos, von Caramelgeruch und zeigt 150 bis 160° Siedpunkt.

			Carius.
22 C	132	60,01	59,91
24 H	24	10,91	11,26
8 O	64	29,08	28,83
$4C^4H^5O,C^6H^4O^4$	220	100,00	100,00

* Essigpropylphycitester (V, 179).

Carius. *Ann. Pharm.* 134, 86.

a. *Zweifach.* — $C^6H^4,2(O^2C^4H^3O^2),2(O^2H)$. Bildet sich neben essigreicheren Verbindungen beim Erhitzen von Propylphycit mit Eisessig auf 100°

und wird der braunen Lösung nach dem Neutralisiren mit Soda durch Aether entzogen. — Wird reiner durch Erhitzen von Propylphycit-Bichlorhydrin mit essigsaurem Natron und Eisessig auf 100° erhalten.

Sehr zähe Masse von bitterem Geschmack, bei vorsichtigem Erhitzen an der Luft verdampfbar. Wird durch Barytwasser in Propylphycit und essigsaures Salz zerlegt. — Löst sich reichlich in Wasser. Löst Chlorcalcium.

			Carius.
14 C	84	43,75	43,86
12 H	12	6,25	6,45
12 O	96	50,00	49,69
$C^6H^6O^6,2C^4H^3O^3$	192	100,00	100,00

b. *Vierfach.* — $C^6H^4,4(O^2C^4H^3O^2)$. Der zweifach-saure Ester liefert beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° eine braune Lösung, aus welcher durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Schütteln mit Aether eine dünne schwach riechende Flüssigkeit auszuziehen ist, welche gegen 300° siedet und durch Baryt in Essigsäure und Propylphycit zerlegt wird. Sie ist anscheinend obige Verbindung. Carius.

c. *Zweifach-essigsaurer-Biäthyläther.* — $C^6H^4,2(O^2C^4H^5),2(O^2C^4H^3O^2)$. Wird durch Erhitzen des Triäthyläthers mit 3 Maass Eisessig auf 150° erhalten. — Dicke farblose Flüssigkeit von etwa 210° Siedpunkt, durch Kochen mit Barytwasser unter Bildung von essigsaurem Salz und anscheinend von Biäthylpropylphycitäther zerlegbar.

			Carius.
22 C	132	53,22	53,18
20 H	20	8,06	8,14
12 O	96	38,72	38,68
$C^6H^4O^4,2C^4H^5O,2C^4H^3O^3$	248	100,00	100,00

Nitracrol, Nitrocholsäure (V, 181) und *Cholacrol* (V, 182). — Strecker (*Handwörterb.* 2. Aufl. 2, 2, 1172) hält das Nitracrol auf Grund seines Verhaltens gegen Kalilauge für ein Gemenge; Cholacrol könnte chlorhaltig sein und die Formel $C^8ClX^2H^5$ besitzen, mit welcher es dem Chlorpikrin (*Suppl.* 39) einigermassen entsprechen würde. Endlich ist Redtenbacher's nitrocholsaures Kali wahrscheinlich für Trinitroform (*Suppl.* 38) zu halten. Aehnliche Körper sind aus Hyoglycocholsäure (VII, 2083) und aus Oenanthol (VI, 354) zu erhalten.

